JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

44691

BAND 47. – 48

LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des siebenundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(2. Januar 1893.)

Seite

A. E. Nordenskiöld: Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde 1

H. Decker: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen 28

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIV. K. Elbs: Ueber Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene . 44

H. Scherning: Einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magniumgruppe 80

S. Paschkowezky: Ueber die Darstellung von Magnesiumstickstoff 89

R. Otto, A. Rössing u. J. Tröger: Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins 94

K. Elbs: Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure (vorläufige Mittheilung) 104

Drittes und viertes Heft.

(30. Januar 1893.)

Seite

Beiträge zur Kenntniss der polymeren Nitrile.
(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. v. Meyer.)

7. P. S. Burns: Chemisches Verhalten einiger dimolekularer Nitrile 105

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXV. Ad. Claus: Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets 135

CXVI. Ad. Claus: Zur Theorie der Oxime 139

R. Otto u. A. Rössing: Neue Beiträge zur Kenntniss der Sulfinsäureester 152

J. M. Lovén: Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure 173

P. W. Abenius: Zur Kenntniss der Piazinabkömmlinge . . 183

A. Stschukareff: Ueber die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl 191

A. Michael: **Untersuchungen über Alloisomerie.** Nachtrag 197

H. Decker: Berichtigungen zu der Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins etc. 200

Fünftes und sechstes Heft.

(22. Februar 1893.)

E. Warmington: Ueber Phenyluracil und analoge Verbindungen 201
(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer.)

H. Decker: Zur Geschichte der sogen. Chinoliniumbasen . 222

P. C. Freer: Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters 236

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXVII. Ad. Claus u. K. Hoffmann: Nitroderivate des Isochinolins 252

CXVIII. Ad. Claus: Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone 267

Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonsäuren von J. W. Brühl.

I. R. Braunschweig: Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) 274

Seite

G. Krüss u. F. W. Schmidt: Ueber die Doppelhalogenverbindungen des Goldes 301

A. Kötz: Ueber Abkömmlinge des Dichlorchinazolins. (Vorläufige Mittheilung) 303

Carl Broche: Ueber polymeres Tribromacetonitril. (Vorläufige Mittheilung) 304

Siebentes und achtes Heft.

(16. März 1893.)

W. Lapreik: Ueber die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen 305

O. Widman: Ueber die Bildung der „Dihydrochinazoline“ und einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung 343

R. Otto: Mittheilungen über die Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der Benzol- und Paratoluol-sulfonsäure, über Phenylsulfonoxysulfobenzid und Paratolylsulfonoxysulfobenzid 367

H. Fleischhauer: Ueber die Condensation von Estern und Nitrilen mittelst Natriumäthylats 375

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Ed. Wiederhold: Ueber die Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle und der Mischung beider in Aceton . . . 394

C. Beck: Ueber einige Orthonitrobenzylverbindungen . . . 397

G. Fortmann: Ueber Methyl-o-Amidobenzoësäure. (Vorläufige Mittheilung) 400

Neuntes, zehntes und elftes Heft.

(19. April 1893.)

A. Stock: Zur Kenntniss der Auramine. (Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann in Giessen) 401

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIX. Ad. Claus u. E. Pychlau: Zur Kenntniss der γ-Bromnicotinsäure 414

CXX. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fett-aromatischen Ketone 420

CXXI. Ad. Claus u. H. Howitz: Zur Kenntniss der Oxychinoline 426

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

C. Stoehr: 14. Ueber Pyrazine und Piperazine (I. Abhdlg.) 439

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CXXII. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Papaverinäthylbromids 523

M. Fileti u. G. Baldracco: Ueber Homoterephtalsäure . . 532

N. Teclu: Zur Frage der Laboratoriums-Brenner 535

Zwölftes Heft.

(8. Mai 1893.)

P. Balke: Zur Kenntniss der Xanthinkörper 537

N. Teclu: Zur Intensitäts-Bestimmung der Strahlen . . . 568

G. N. Vis: Die Constitution des Morphins 584

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

F. Krückeberg: 10. Weiteres zur Kenntniss des „Benzolazocyanessigäthers“ 591

Berichtigungen 592

Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde;

von

A. E. Nordenskiöld.

In einer Mittheilung, welche zuerst in „Geologiska Föreningens Förhandlingar“ (B. 8, 1886, S. 442) und später, unter Hinzufügung einiger weiteren Beobachtungen, in Comptes Rendus (1886, CIII, S. 795) veröffentlicht wurde, habe ich darzuthun gesucht, dass die Gadoliniterde, ungeachtet sie nicht das Oxyd eines einzigen Grundstoffes bildet, sondern ein Gemisch aus mehreren Erdarten mit sehr verschiedenen Molekulargewichten ist, stets, wenn sie in der Natur vorkommt, ein beinahe constantes Molekulargewicht hat. Nachdem gegen das Ergebniss, zu welchem ich gekommen zu sein glaubte, verschiedene Anmerkungen theils von Marignac[1]), theils von Rammelsberg[2]) erhoben worden waren, nahm ich die Frage in einem Aufsatz: „Ytterligare iakttagelser om Gadolinitjordens atomvigt“. (Weitere Beobachtungen über das Atomgewicht der Gadoliniterde) in Öfversigt af Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887, Nr. 7 wieder auf. Ich suchte mich hier gegen den von Rammelsberg erhobenen Vorwurf zu vertheidigen, zu dem von mir ausgesprochenen Ergebniss nur dadurch gelangt zu sein, dass ich

[1]) In einer Kritik von Crookes Untersuchungen betreffs der seltenen Erdarten, gedruckt in Archives des Sciences physiques et naturelles 1887, 17, S. 371.

[2]) Ueber das Atomgewicht der Yttriummetalle in ihren natürlichen Verbindungen, und über den Gadolinit, von C. Rammelsberg (Sitzungsberichte der Königl. Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1887, 30, S. 549).

die Bestimmungen meiner Vorgänger unberücksichtigt gelassen hatte, welche nach der von Rammelsberg gegebenen Zusammenstellung beweisen sollten, dass das Atom- oder Molekulargewicht der Gadoliniterde zwischen 243 u. 313[1]) wechselt. Nachdem ich dargethan hatte, dass verschiedene der von Rammelsberg zusammengestellten Zahlen vollkommen unrichtig sind, suchte ich noch einmal zu beweisen, dass, während das Molekulargewicht der in der Gadoliniterde enthaltenen Erdarten zwischen 136 und 394 wechselt, die entsprechende Zahl für die aus verschiedenen Mineralien dargestellte Gadoliniterde nur zwischen 258 und 271 schwankt oder nur $2^1/_2\,\%$ von der Mittelzahl 264,5 abweicht. Ich sprach zugleich die Vermuthung aus, dass die geringe Verschiedenheit, welche hier vorlag, nur auf Variationen der Arbeitsmethoden beruht, und erwähnte, dass ich, um diese in theoretischer Hinsicht wichtige Frage zu entscheiden, mit Hülfe des mir durch die mineralogische Abtheilung des Reichsmuseums zu Gebote stehenden reichen Materials eine neue Serie von Bestimmungen des Molekulargewichtes der aus einer Menge verschiedener, hierher gehöriger Mineralien dargestellten Gadoliniterde angeordnet habe. Nach Abschluss dieser Untersuchung hoffte ich, auf die hier vorliegende Frage eine definitive Antwort geben zu können. Dieses Versprechen erfülle ich hiermit.

Zunächst muss ich jedoch noch eines Einwandes von Prof. C. W. Blomstrand Erwähnung thun.[2]) Derselbe stellt sich ganz auf Rammelsberg's Standpunkt, den er auch durch einige neue Versuche zu stützen sucht, die jedoch eher das Gegentheil von dem beweisen, was sie beweisen sollen, indem nämlich sämmtliche von Blomstrand von neuem untersuchte Mineralien das von mir als normal bezeichnete Molekulargewicht geben.

---

[1]) Wie die unten angeführte Tabelle zeigt, wechseln die Bestimmungen meiner Vorgänger in der That viel mehr, nämlich zwischen 226,6 und 379.

[2]) Till frågan om gadolinitjordens atomvigt och gadolinitens sammansättning. (Zur Frage von dem Atomgewicht der Gadoliniterde und der Zusammensetzung des Gadolinits). Von C. W. Blomstrand (Lunds Universitets Årsskrift 24.)

Bei Reindarstellung der Gadoliniterde[1]) wurde, unter Beobachtung der nöthigen Vorsicht, um Fractionirung zu vermeiden und eine nach Möglichkeit reine, von Ceritoxyden, Thonerde, Kalk, Kali, Phosphorsäure u. s. w. freie Erdart zu erhalten, gewöhnlich die für meine früheren derartigen Versuche benutzte Methode angewandt. Um die Gadoliniterde von den Ceritoxyden zu scheiden, wurde die ziemlich verdünnte neutrale Sulfatlösung (gewöhnlich durch Auflösung der mittelst Schwefelsäure zu constantem Gewicht abgetriebenen Oxyde in Wasser dargestellt) durch einen Ueberschuss von neutralem Kaliumsulfat ausgefällt. Das, was hierbei in der Lösung zurückblieb, wurde mit Ammoniak gefällt; die Fällung wurde in Salzsäure aufgelöst, darauf wieder mit Ammoniak gefällt, in Schwefelsäure aufgelöst und aus der ziemlich sauren Schwefelsäurelösung mittelst sublimirter Oxalsäure gefällt.[2]) Die mittelst Kaliumsulfat ausgefällten Ceritoxyde etc. wurden, wenn sie in einer bedeutenderen Menge vorkamen, stets auf Gadoliniterde geprüft und falls eine nicht hinreichende Menge von Kaliumsulfatlösung angewendet worden war, bisweilen ziemlich reich an Gadoliniterde befunden, aber zu meiner nicht geringen Verwunderung hatte die in dieser Weise ausfractionirte Gadoliniterde stets ungefähr dasselbe Atomgewicht wie die in dem Kaliumsulfat aufgelöste Erde. Im Gegensatz zu dem, was sich vermuthen liess, lag hier also keine Gefahr für eine Ausfractionirung eines wesentlichen Theiles der Bestandtheile des Erdengemisches vor.

---

[1]) Um Verwechselung zu vermeiden, will ich noch einmal darauf aufmerksam machen, dass ich mit Gadoliniterde (Gadoliniumoxyd) diejenige Gruppe von Erdarten bezeichne, welche aus ihren Sulfatlösungen sowohl durch Ammoniak wie durch Oxalsäure, aber nicht durch einen Ueberschuss von neutralem Kaliumsulfat gefällt werden. Unter Ceritoxyden dagegen verstehe ich diejenigen Erdarten, welche aus ihren Sulfatlösungen nicht nur durch Ammoniak und Oxalsäure, sondern auch durch eine gesättigte Kaliumsulfatlösung gefällt werden.

[2]) Wie schon Blomstrand bemerkt hat, wird die Gadoliniterde augenblicklich und vollständig durch einen Ueberschuss von Oxalsäure aus ziemlich sauren ammoniakfreien Lösungen in Schwefel- und Salpetersäure gefällt. Die Fällung bildet ein schweres, krystallinisches, äusserst leicht auszuwaschendes Pulver. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen erschwert die Fällung bedeutend.

Die frühere Yttererde ist bekanntlich nunmehr in eine so grosse Menge verschiedener Erdarten zerlegt worden, dass das Grundprincip der heutigen Chemie, die Bildung der Materie aus einer begrenzten Anzahl einfacher Stoffe, hierdurch bedroht zu sein scheint. In der Vermuthung, dass diese scheinbare Anomalie möglicherweise darauf beruhen könnte, dass ein Theil der vermeintlichen neuen Erdarten eigenthümliche, durch Aufnahme von Stickstoff entstandene Verbindungen wären, wünschte ich auch Bestimmungen des Molekulargewichtes der aus ihren Mineralien ohne Anwendung von stickstoffhaltigen Reagentien dargestellten Gadoliniterde anzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Mineral in Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat aufgelöst. Die Lösung wurde mit Kalihydrat zur Neutralisirung der Säure, und, wenn dieses nöthig war, mit einer Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgedampft, bis das Kaliumsulfat anfing zu krystallisiren. Nachdem die Fällung abfiltrirt worden war, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure ziemlich sauer gemacht, und sodann die Gadoliniterde mittelst Oxalsäure ausgefällt. Die Fällung wurde geglüht, zur Entfernung des Alkalis mit Wasser ausgekocht, noch einmal in Schwefelsäure aufgelöst und dann mit Oxalsäure gefällt. Die auf diese Weise dargestellte Gadoliniterde gab dasselbe Molekulargewicht, wie die mit Ammoniak dargestellte.

Zu der Bestimmung des Molekulargewichtes wurden in einem geräumigen Platintiegel 1—2 Grm. Gadoliniterde[1]) abgewogen, und sodann in den Tiegel zuerst ungefähr 5 Ccm. Wasser, darauf Schwefelsäure (wenigstens 1 Ccm. für jedes Grm. der Erdart), mit dem Fünffachen ihres Volums Wasser verdünnt, zugesetzt. Durch Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure wird das Stossen beim Abtreiben der Masse vermieden. Der Tiegel wurde hierbei in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt, um einen Theil der Wärme abzuleiten, welche sich bei der Auflösung des Oxyds in Schwefelsäure entwickelt und welche, wenn diese Vorsichtsmassregel nicht getroffen wird,

[1]) Durch Glühen des Oxalates, bis zu constantem Gewicht, erhalten. Bei Mineralien, die nur sehr geringe Mengen von Gadoliniterde enthalten, wie Monazit, Cerit, Eudialyt etc. wurde die Erde aus 500—1000 Grm. des Minerals dargestellt.

leicht ein Spritzen verursachen kann. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad abgedampft, und sodann die Schwefelsäure abgetrieben, schliesslich bei einer etwas niedrigeren Temperatur als dunkle Rothgluth. Das Abtreiben wurde stets so lange fortgesetzt, bis wiederholte Wägungen ein constantes Gewicht ergaben, wozu mitunter bis zu 24 Stunden erforderlich waren. Schliesslich wurde das erhaltene Sulfat hinsichtlich seiner Reinheit und seiner Löslichkeit in Wasser geprüft. Es gab gewöhnlich eine ganz klare Flüssigkeit, welche nur ausnahmsweise schwach opalisirte, stets aber, auch wenn das Abtreiben absichtlich so lange fortgesetzt worden war, dass sich ein geringer Theil des Sulfates zersetzt hatte, schwach sauer reagirte. Wenn, was ein paar Mal der Fall war, bei der Prüfung des Sulfates Spuren von Ceritoxyden, Titansäure u. dgl. zu entdecken waren, wurde dasselbe nochmals durch Fällung mittelst Kaliumsulfat, Ammoniak (2 Mal) und Oxalsäure gereinigt und dann eine neue Bestimmung des Molekulargewichtes ausgeführt. Die Zahlen, welche hierbei erhalten wurden, wichen jedoch selten bedeutend von den vorher erhaltenen ab.

Molekulargewicht der Gadoliniterde aus verschiedenen Mineralien.

	1 Thl. Erde giebt Sulfat	Mol.-Gew.
Orthit von Sandön	1,8702	275,8.[1]
Aeschynit von Medåsen	1,8743	274,5.
Hydrosamarskit von Nothamn	1,8756	274,1.
Samarskit von Marion Co	1,8756	274,1.
Euxenit von Sandön	1,8804	272,6.
Fergusonit von Garta	1,8807	272,5.
Fergusonit von Ytterby	1,8817	272,2.
Euxenit von Eitland	1,8824	272,0.
Fergusonit von Helle	1,8826	271,9.
Euxenit von Alve	1,8832	271,7.
Fergusonit von Lambö	1,8836	271,6.
Fergusonit von Strengereid	1,8839	271,5.
Wöhlerit von Brevig	1,8860	270,9.
Orthit von Mörefjär	1,8936	268,6.

[1]) Die meisten dieser Zahlen sind Mittelzahlen von mehreren nahe übereinstimmenden Bestimmungen von mir und meinem Assistenten G. Lindström, bezüglich deren Details ich auf: Bihang till Kongl. Sv. Vetenskap. Akademiens Handlingar, 17, Afdeln. II, Nr. 1, verweisen muss.

	1 Thl. Erde giebt Sulfat	Mol.-Gew.
Monazit von Narestö	1,8975	267,4.
Gelber Yttrotantal von Ytterby	1,8983	267,2.
Meta Gadolinit von Llaño Co	1,8988	267,0.
Allanit von Gyttorp	1,9016	266,2.
Sipylit von Amherst Co	1,9099	263,8.
Orthit von Alve	1,9143	262,5.
Unreiner Tantalit von Nya Kårarfvet	1,9157	262,1.
Gadolinit von Malö	1,9157	262,1.
Gadolinit von Llaño Co	1,9180	261,4.
Gadolinit von Nya Kårarfvet	1,9192	261,1.
Xenotim von Narestö	1,9211	260,6.
Fergusonit von Berg i Raade	1,9216	260,4.
Orthit-gadolinit von Ytterby	1,9216	260,4.
Johnstrupit von Brevig	1,9216	260,4.
Xenotim von Igeltjärn	1,9220	260,3.
Titanit von Renfrew	1,9221	260,3.
Gadolinit voa Hitterö	1,9224	2 0,2.
Eudialyt von Kangerdluarsuk	1,9230	260,0.
Monazit von Lönneby	1,9238	259,8.
Orthit van Ytterby	1,9241	259.7.
Orthit-Gadolinit von Österby	1,9247	259,5.
Xenotim von Sandön	1,9249	259,5.
Krystallisirter Gadolinit von Ytterby	1,9264	259,1.
Gadolinit von Carlberg	1,9409	255,1.
Nohlit von Nohl	1,9420	254,8.
Gadolinit mit muschelichem Bruch von Ytterby	1,9423	254,7.
Xenotim von Ytterby	1,9443	254,2.
Kainosit von Hitterö	1,9448	254,0.
Thorit aus der Gegend von Arendal	1,9464	253,6.
Gadolinit von Betsö	1,9486	253,0.
Monazit von Nya Kårarfvet	1,9506	252,5.
Gadolinit von Gamla Broddbo	1,9512	252,3.
Orangit von Brevig	1,9512	252,3.
Fergusonit von Dillingön	1,9552	251,3.
Monazit von Dillingön	1,9556	251,2.
Fluocerit von Österby	1,9591	250,2.
Mischung von Orthit-Gadolinit u. Xenotim von Ytterby	1,9631	249,2.
Cerit von Riddarhyttan	1,9643	248,9.
Orthit-Gadolinit von Ytterby	1,9658	248,5.
Gadolinit von Gamla Kårarfvet	1,9681	247,9.

Ehe ich zur Beleuchtung der ziemlich merkwürdigen Schlüsse übergehe, welche aus der obigen Tabelle gezogen werden können, glaube ich theils eine Zusammenstellung der Zahlen, welche

frühere Forscher für das Molekulargewicht der aus verschiedenen Mineralien dargestellten Gadoliniterde erhalten haben, theils eine kurze Uebersicht der verschiedenen einfachen Stoffe geben zu müssen, in welche die alte Yttererde nach und nach zerlegt worden ist. Hierbei muss ich jedoch noch einmal wiederholen, dass ein grosser Theil der älteren hierher gehörigen Bestimmungen ausgeführt worden ist, nur um Zahlen zu erhalten, welche der Berechnung von Mineralanalysen zu Grunde gelegt werden konnten, also mit sehr geringen Quantitäten und nach anderen Methoden als den hier angewandten. Diese Zahlen sind daher auch nur wenig zuverlässig und keineswegs mit den von mir erhaltenen vergleichbar. Andere Bestimmungen sind mit einem Material ausgeführt worden, welches, wie eine Untersuchung der Darstellungsweise ergiebt, offenbar ganz unrein gewesen ist. Diese Bestimmungen sind ersichtlich ganz unrichtigund haben daher für die hier vorliegende Frage keine Beweiskraft.

Frühere Bestimmungen des Molekulargewichtes der in verschiedenen Mineralien enthaltenen Gadoliniterde.

Solche Bestimmungen, welche ich als offenbar unrichtig ansehe, sind von Klammern umschlossen. Sämmtliche Molekulargewichte sind auf die Annahme zurückgeführt, dass die hier in Rede stehenden Erdarten nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt sind.

1. (Monazit von Dillingön, Mol.-Gew. 226,6, Blomstrand.[1]) Das Mineral enthält nur 2,03% Gadoliniterde, und die Bestimmung ist mit der geringen Menge ausgeführt worden, welche bei einer Mineralanalyse erhalten wurde.

2. (Polymignit von Fredriksvärn, Mol.-Gew. 226,8, Blomstrand.[6]) Mineralanalyse. Enthält nur 2,26% Gadoliniterde.

3. (Monazit von Hvalö, Mol.-Gew. 227,1, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Enthält nur 1,58% Gadoliniterde.

4. (Tritomit von Brevig, Mol.-Gew. 227,1, Engström.[2]) Die Bestimmung ist nur mit 0,088 Grm. ausgeführt. Das Mineral enthält 2,97% Gadoliniterde.

5. (Orthit von Alve, Mol.-Gew. 227,3, Engström.) Der Gehalt des Minerals an Gadoliniterde ist 1,02%. Die Be-

stimmung wurde mit 0,107 Grm. Erde ausgeführt. Ich erhielt, wie oben angegeben worden ist, für die Gadoliniterde aus diesem Mineral das normale Molekulargewicht 262,5.

6. (Orthit von Chester Co, Mol.-Gew. 227,4, Engström.) Der Gehalt des Minerals an Gadoliniterde = 1,65 %. Die Bestimmung an 0,063 Grm. ausgeführt.

7. (Monazit von Moss, Mol.-Gew. 227,7, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 2,04 %.

8. (Tritomit von Barkevig, Mol.-Gew. 228,2, Engström.) Der Gehalt des Minerals an Gadoliniterde 2,58 %. Das Molekulargewicht bestimmt mit 0,0695 Grm.

9. (Orthit von Slättåkra, Mol.-Gew. 228,3, Engström.) Die Bestimmung ist ausgeführt mit 0,073 Grm. Erdart, welche 1,52 % des Minerals ausmacht.

10. (Orthit von Stockholm, Mol.-Gew. 228,5, Engström.) Die Bestimmung ausgeführt mit 0,05 Grm. Gadoliniterde, welche 0,78 % des Minerals ausmacht.

11. (Orthit aus dem Ural, Mol.-Gew. 229,4, Engström.) Die Bestimmung ausgeführt mit 0,054 Grm. Gadoliniterde. Der Gehalt des Minerals an dieser Erde = 1,24 %.

12. (Orthit von Blackstabroen, Mol.-Gew. 230,6, Engström.) Die Bestimmung ausgeführt mit 0,0245 Grm. Gadoliniterde. Gehalt des Minerals an dieser Erde = 1,49 %.

13. (Orthit von Carlberg, Mol.-Gew. 231,1, Engström.) Die Bestimmung ausgeführt mit 0,182 Grm. Gadoliniterde, welche 2,08 % des Minerals ausmacht.

14. (Monazit von Narestö, Mol.-Gew. 234,0, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Gehalt an Gadoliniterde = 0,78 %. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes der aus 196 Grm. dieses Minerals dargestellten Gadoliniterde erhielt ich die Zahl 267,4.

Sämmtliche hier oben unter Nr. 1—14 ausgeführte Molekulargewichte glaube ich als völlig unzuverlässig bezeichnen zu dürfen. Sie sind nämlich mit allzu kleinen Mengen, um sichere Ergebnisse zu erhalten, ausgeführt worden. Hierzu kommt, dass bei Engström's Analysen die zur Bestimmung des Molekulargewichtes benutzte Gadoliniterde (angef. Abhandl. S. 7 und 10) durch Ausfällung mittelst Ammoniak aus einer gesättigten Kaliumsulfatlösung von 500—700 Ccm. erhalten, und,

so viel sich nach der Abhandlung beurtheilen lässt, keinen weiteren Reinigungsprocess unterworfen, sondern unmittelbar zur Anwendung gekommen ist. Jede Spur von Kieselerde, Thonerde, Phosphorsäure, Kalk etc., welche das Kaliumsulfat verunreinigt oder bei den Operationen aus den Glasgefässen gelöst wurde, bleibt bei einer solchen Darstellungsweise als Verunreinigung der Gadoliniterde zurück. Ausserdem ist die auf diese Weise dargestellte Gadoliniterde noch kalihaltig. Alles dieses muss, namentlich wenn die zur Bestimmung angewandte Menge der Erdart eine sehr geringe ist, sehr bedeutende Fehler in den erhaltenen Ergebnissen verursachen.

15. (Yttrotantal von Kårarfvet, Mol.-Gew. 240,2, Cleve.[11]))

16. (Gadolinit von Ytterby, Mol.-Gew. 240,5, Bahr und Bunsen.[10])) Auch diese Bestimmung muss ich als für die hier vorliegenden Zwecke unbrauchbar bezeichnen. Die zur Bestimmung des Atomgewichtes angewendete Gadoliniterde wurde nämlich von den Ceritoxyden mittelst saurem schwefelsaurem Kali geschieden. Sicherheit, dass die angewendete Erdmischung alkalifrei gewesen ist, scheint auch nicht vorhanden zu sein.

17. (Gadolinit von Gamla Kårarfvet 240,6—241,1, Peterson.[3])) Für die Gadoliniterde aus diesem Mineral habe ich das Molekulargewicht 247,9 erhalten.

18. (Gadoliniterde von Ytterby, Mol.-Gew. 243,0, Humpidge.[4])) Die vielen Bestimmungen des Molekulargewichtes der Gadoliniterde aus diesem Mineral, welche ich ausgeführt, haben nie eine so niedrige Zahl gegeben.

19. (Fluocerit von Osterby, Mol.-Gew., 243,0, Weibull.[12])) Mineralanalyse. Das Mineral enthält ungefähr 4 % Gadoliniterde. Bei drei von mir an einer grösseren Menge Gadoliniterde aus diesem Mineral ausgeführten Bestimmungen wurde das Molekulargewicht im Mittel zu 250,2 erhalten.

20. (Euxenit von Alve, Mol.-Gew. 243,0 Rammelsberg.[4])) Für die aus diesem Mineral dargestellte Gadoliniterde habe ich das Molekulargewicht 271,7 erhalten. Rammelsberg's Zahl beruht sicherlich auf einem Irrthum.

21. (Gadoliniterde von Nya Kårarfvet, Mol.-Gew. 246,9, Peterson.[3])) Für diesen Stoff habe ich das Molekulargewicht 261,1 erhalten.

22. Gadoliniterde von Ytterby, Mol.-Gew. 248,0, Rammelsberg.[4])

23. Yttrotantalit von Moss, Mol.-Gew. 249,8, Blomstrand.[5])

24. Karyocerit von Brevig, Mol.-Gew. 250,6, Cleve.[6]) Mineralanalyse. Der Gadolinitgehalt = 2,21 %.

25. Gadoliniterde von Broddbo, Mol.-Gew. 251,3, Peterson.[3]) Diese Zahl stimmt ziemlich gut mit der von mir erhaltenen, 252,3, überein.

26. (Erdmannit von Brevig, Mol.-Gew. 251,8, Engström.[2])) Die Bestimmung ist mit einer Menge von nur 0,0536 Grm. ausgeführt worden und also aus den oben genannten Gründen als unzulässig zu betrachten. Das Mineral enthält 2,14 % Gadoliniterde.

27. Xenotim von Brevig, Mol.-Gew. 254,5, Blomstrand.[6])

28. Grauschwarzer Orthit von Ytterby, Mol.-Gew. 254,5, Engström.[2]) Die Bestimmung mit nur 0,158 Grm. Gadoliniterde ausgeführt.

29. Eukrasit von Brevig, Mol.-Gew. 255,0, Paijbull.[15])

30. (Polykras? von Henderson Co. Nord Carolina, Mol.-Gew. 255,6, Hidden und Mackintosh.[16])) Die Ceritoxyde scheinen nicht abgeschieden zu sein.

31. Melanocerit von Brevig, Mol.-Gew. 256,8, Cleve.[6]) Mineralanalyse.

32. Isotroper Gadolinit von Ytterby, Mol.-Gew. 257,5, Peterson.[3]) Diese und die unter Nr. 42 angeführte Zahl nähern sich den von mir für das Molekulargewicht der aus verschiedenen Varietäten des Ytterby-Gadolinits dargestellten Gadoliniterde erhaltenen Zahlen.

33. Gadolinit von Hitterö, Mol.-Gew. 257,5, Blomstrand.[5])

34. Polykras von Hitterö, Mol.-Gew. 258,0, Rammelsberg.[4])

35. Gelber Yttrotantal von Ytterby, Mol.-Gew. 258,2, Rammelsberg.[4]) Für Gadoliniterde aus diesem Mineral erhielt ich das Molekulargewicht = 267,2.

36. Xenotim von Hitterö, Mol.-Gew. 258,4, Rammelsberg.[4])

37. Gadolinit von Carlberg, Mol.-Gew. 258,4, Peterson.[3])

38. Fergusonit von Moss, Mol.-Gew. 259,2, G. Lindström.

39. Gadolinit von Hitterö, Mol.-Gew. 259,4, Humpidge.[4])

40. Yenotim von Hvalö, Mol.-Gew. 259,6, Blomstrand.[1])

41. Gadolinit von Thorsåker, Mol.-Gew. 259,6, Peterson.[3])

42. Gadolinit von Ytterby, Mol.-Gew. 259,9, Blomstrand.[5])

43. Polykras von Hitterö, Mol.-Gew. 260,0, Rammelsberg.[4])

44. Gadolinit von Llaño Co., Mol.-Gew. 260,0, Hidden und Mackintosh.[7])

45. Gadolinit von Hitterö, Mol.-Gew. 260,7, Peterson.[3])

46. Gadolinit von Ytterby mit unebenem, splittrigem Bruche, Mischung von isotropen und anisotropen Mineralien, Mol.-Gew. 260,8, Peterson.[3])

47. Fergusonit von Grönland, Mol.-Gew. 262,0, Rammelsberg.[4])

48. Gadolinit von Malö, Mol.-Gew. 262,2, Peterson.[3])

49. Samarskit aus dem Ural, Mol.-Gew. 263,0, Rammelsberg.[4])

50. Arrhenit von Ytterby, Mol.-Gew. 263,9, Engström.[2])

51. Cleveit von Garta, Mol.-Gew. 264,0, Cleve.[8])

52. Fergusonit von Garta, Mol.-Gew. 264,0, G. Lindström.

53. Polykras von Slättåkra, Mol.-Gew. 264,0, Blomstrand.[12])

54. Gadolinit von Carlberg, Mol.-Gew. 264,2, G. Lindström.

55. Gadolinit von Hitterö, Mol.-Gew. 266,0, Rammelsberg.[4])

56. Rother Wasit von Ytterby, M.-Gew. 266,6, Engström.[2]) Die Bestimmung mit einem Material von 0,1205 Grm. ausgeführt.

57. Euxenit von Eitland, Mol.-Gew. 268,0, Rammelsberg.[4])

58. Brauner Wasit von Ytterby, Mol.-Gew. 268,3, Engström.[2])

59. (Orthit von Hitterö, Mol.-Gew. 268,8, Engström.[2])) Die Bestimmung ausgeführt mit 0,042 Grm. Gadoliniterde.

60. Fergusonit von Arendal, Mol.-Gew. 269,4, Nilson und Krüss.[14])

61. Euxenit von Mörefjär, Mol.-Gew. 272,0, Rammmelsberg.[4])

62. Yttrotantalit von Ytterby, Mol.-Gew. 272,0, Rammelsberg.[4])

63. Bragit = Fergusonit von Helle, Mol.-Gew. 274,0, Rammelsberg.[4])

64. Tyrit = Fergusonit von Helle, Mol.-Gew. 275,4, Rammelsberg.[4])

65. (Yttrialit von Llaño Co., Mol.-Gew. 275,4, Hidden und Mackintosh.[9])) Unverwendbar, weil die Ceritoxyde von der Gadoliniterde nicht mit Kaliumsulfat, sondern mit Natriumsulfat abgeschieden worden sind.

66. (Stänglicher Orthit von Ytterby, Mol.-Gew. 275,6, Engström.[2]) Vermuthlich dasselbe Mineral, für dessen Gadoliniterde ich das Molekulargewicht 259,7 erhalten habe. Engström's Bestimmung wurde mit 0,1855 Grm. Gadoliniterde ausgeführt.

67. (Polykras von S. Carolina, Mol.-Gew. 276,2, Hidden und Mackintosh.[16])) Die Ceritoxyde scheinen nicht abgeschieden zu sein.

68. (Xenotim von Narestö, Mol.-Gew. 276,8, Blomstrand.[1])) Für die Gadoliniterde aus demselben Mineral erhielt ich das Molekulargewicht 260,6. Ich nehme an, dass das von Blomstrand erhaltene Molekulargewicht etwas zu hoch ausgefallen ist.

69. Scovillit von Salisbury Co., Mol.-Gew. 278,0, Brush und Penfield.[13])

70. (Orthit von Neskilen, Mol.-Gew. 290,8, Engström.[3])

71. („Trihydrated Fergusonite" von Llaño Co, Mol.-Gew. 291,5, Hidden und Mackintosh), (ang. Ort S. 484.) Die Ceritoxyde nicht abgeschieden.

72. (Nivenit von Llaño Co, Mol.-Gew. 296,4, Hidden und Mackintosh.[9]) Die Ceritoxyde mit Natriumsulfat, nicht mit Kaliumsulfat abgeschieden.

73. (Gadolinit aus Colorado, Mol.-Gew. 300,0, Eakins.) Ganz sicher zu hoch. Ich habe Eakins Originalabhandlung in Proceed. of Colorado Scient. Society II, 1, S. 32 nicht einsehen können.

74. (Monazit von Holma, Mol.-Gew. 304,0, Blomstrand.[1])) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 2,54%.

75. (Monazit von Nya Kårarfvet, Mol.-Gew. 304,1, Blomstrand.[1])) Mineralanalyse. Gehalt an Gadoliniterde = 0,33%.

Für die Gadoliniterde aus diesem Mineral, aus 192 Grm. bereitet, habe ich das Molekulargewicht 252,5 erhalten.

76. (Monazit von Arendal, Mol.-Gew. 304,1, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 3,82%.

77. (Monazit von Hvalö, Mol.-Gew. 305,1, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 2,86%.

78. (Monazit von Lönneby, Mol.-Gew. 308,1, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 2,76. Sieh hier unten Nr. 81.

79. (Monazit von Dillingön, Mol.-Gew. 310,3, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 1,81%. Bei einer anderen Analyse desselben Minerals erhielt Blomstrand eine Gadoliniterde, welche das Molekulargewicht 226,6 gab. Für die aus 70 Grm. dieses Minerals bereitete Gadoliniterde erhielt ich das Molekulargewicht 251,1.

80. (Samarskit von Mitchell Co, Mol.-Gew. 313,0, Rammelsberg.[5]) Die Bestimmung sicher fehlerhaft. Wiederholte Bestimmungen von mir haben für die in dem Mineral enthaltene Gadoliniterde das Molekulargewicht 273,4—275,3 gegeben.

81. (Monazit von Lönneby, Mol.-Gew. 379,8, Blomstrand.[1]) Mineralanalyse. Der Gehalt an Gadoliniterde = 1,82%. Bei einer anderen Analyse erhielt Blomstrand für die aus diesem Mineral dargestellte Gadoliniterde das Molekulargewicht 308,01. Für die aus 191 Grm. dieses Minerals dargestellte Gadoliniterde habe ich das Molekulargewicht 259,8 erhalten.

Wie aus Obenstehendem hervorgeht, hat Blomstrand für die aus Monazit von verschiedenen Fundorten dargestellte Gadoliniterde theils ein sehr niedriges Molekulargewicht (226,6 bis 234,0), theils ein sehr hohes (304,0—379,8) erhalten. Dagegen habe ich für die Gadoliniterde aus sämmtlichen von mir untersuchten Monaziten zwischen 251,1 und 267,4 wechselnde Zahlen erhalten. Da Blomstrand's sämmtliche Bestimmungen an der geringen Menge Erde ausgeführt worden sind, die bei der quantitativen Analyse dieses wenig Gadoliniterde enthaltenden Minerales gewonnen wird, so muss ich sie als unzuverlässig bezeichnen.

1. C. W. Blomstrand: „Analys af cer- och ytterfosfater från Södra Norge (Analyse von Cer- und Ytterphosphaten aus dem südlichen Norwegen), Geolog. Föreningens Förhandl., 1887, S. 160.

2. N. Engström: Untersökning af några mineral innchållande sällsynta jordarter (Untersuchung einiger, seltene Erdarten enthaltender Mineralien), Akadem. afhandl. Upsala, 1877.

3. Walfrid Peterson: Studier öfver Gadolinit (Studien über den Gadolinit). Geolog. Föreningens Förhandl. 1890, S. 275. Peterson sagt hier: Die durch Kaliumsulfat nicht gefällten Erdarten wurden aus dem Filtrat von den Ceritoxyden mittelst Alkali gefällt, in etwas Salzsäure aufgelöst und mit Oxalsäure gefällt. Eine auf diese Weise dargestellte Gadoliniterde enthält noch Alkali in beachtenswerther Menge.

4. C. F. Rammelsberg: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Juni 1887, S. 551. Humpidge's Analyse des Ytterby — Gadolinites findet sich in Journal of the Chemical Society, Februar 1879, S. 117. Humpidge selbst giebt für das erhaltene Erdgemisch kein Molekulargewicht an, und soviel ich habe finden können, enthält die Abhandlung keine bestimmte Angabe, wie dieses Gewicht aus dem angegebenen Gehalt an Yttererde und Erbinerde zu berechnen ist.

5. C. W. Blomstrand, Till frågan om gadolinitjordens atomvigt. (Zur Frage von dem Atomgewicht der Gadoliniterde) Lunds Akad. Årsschrift. **24**, S. 18.

6. W. C. Brögger: Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite. Groths Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, **16**, 1890, S. 68.

7. American Journal of Science **38**, 1889, S. 479.

8. Geolog. Fören. Forhandl. **4**, 1878–1879, S. 29.

9. Amer. Journ. of Science **37**, 1889, S. 478, 481 u. 483.

10. Ann. d. Chemie u. Pharm. **137**, 1866, S. 29.

11. Bihang till Vet. Akad. Handl. **1**, Nr. 8, S. 18.

12. Minnesskrift, utgifven af Fysiografiska Sällskapet. Lund, 1878. Titanater från Småland, S. 21.

13. Amer. Journ. of Science, **25**, 1883, S. 462.

14. Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl. 1887, S. 269.

15. Geol. Fören. Förh. **4**, (1876–1877) S. 351.

16. American Journal of Science **39**, (1890) S. 302.

Bei gebührender Berücksichtigung der hier von mir aus vollgültigen Gründen vorgenommenen Ausschliessungen zeigen auch diese älteren Bestimmungen, dass das Erdgemisch, welches in der aus verschiedenen Mineralien von den verschiedensten Fundorten dargestellten Gadoliniterde enthalten ist, ein ungefähr innerhalb der von mir angegebenen Grenzen

(247,9—275,8) wechselndes Molekulargewicht hat. Die Bedeutung dieser Zahlen tritt erst bei einem Vergleich derselben mit den entsprechenden Zahlen hervor, welche für die einfachen Erdarten erhalten worden sind, aus denen sich die Gadoliniterde oder die alte Yttererde zusammensetzt.

Das Molekulargewicht der in der Gadoliniterde enthaltenen einfachen Erdarten.

Es ist gegenwärtig nicht möglich, mit Bestimmtheit anzugeben, wie viele einfache Oxyde in dem Gemisch von Erden enthalten sind, welche ich hier mit dem Namen Gadoliniterde bezeichnet habe. Auch wenn man keine Rücksicht nimmt auf die theils von Nilson und Krüss, theils von Crookes auf Grund spectralanalytischer Untersuchungen angenommene, fast unbegrenzte Zerlegbarkeit der Gadoliniterde, eine Annahme, welche die in der Wissenschaft seit einem Jahrhundert als ein Glaubensartikel geltende Lehre von bestimmten chemischen Grundelementen aufzuheben scheint, so hat doch die von Gadolin entdeckte Erdart, welche Ekeberg, nachdem er aus ihr die Beryllerde abgeschieden, Yttererde nannte, von der Berzelius sodann die Ceritoxyde absonderte und die Mosander schliesslich in die Ytter-, Erbin- und Terbinerde zerlegte, noch eine Zerlegung in eine solche Menge von oft sehr unsicher charakterisirten Bestandtheilen erfahren, dass dieses Kapitel der Chemie trotz aller auf dasselbe verwandten Arbeit und Mühe noch zu den dunkelsten des Lehrgebäudes gehört. Rammelsberg nahm in seiner oben angeführten Abhandlung an, dass man aus der Gadoliniterde nunmehr folgende einfache Erdarten abscheiden könne:

	Mol.-Gew.	
Scandiumoxyd[1]) . . .	136	Nilson.
Yttriumoxyd	227	Cleve.
Philippiumoxyd . . .	294	Delafontaine.
β-Yttriumoxyd	336	Marignac.
Erbiumoxyd	345	Marignac.
Samariumoxyd	348	Cleve.

[1]) Anstatt des Molekulargewichtes des Metalles gebe ich hier dasjenige des Metalloxydes oder der Erde (R_2O_3) an. Die hier angegebenen Zahlen sind also = 2 × Rammelsbergs Zahl + 48.

	Mol.-Gew.	
α-Yttriumoxyd	362	Marignac.
Holmiumoxyd	368	Cleve.
Terbiumoxyd	380	Cleve.
Tuliumoxyd	390	Cleve.
Decipiumoxyd	390	Delafontaine.
Ytterbiumoxyd	394	Nilson.

Das Atomgewicht wechselt hier also zwischen 136 und 394.

Nilson nimmt gegenwärtig an (private Mittheilung in einem Briefe vom 26. März 1891), dass es folgende zur Cerit- oder Gadolinitgruppe gehörende Erdarten giebt.

A. Erdarten, welche dnrch Kaliumsulfat aus einer gesättigten Sulfatlösung gefällt werden.

		Mol.-Gew.	
La_2O_3	Lanthanoxyd	325,0	Brauner 1882.
Ce_2O_3	Ceroxyd	327,0	Brauner 1885.
Nd_2O_3	Neodidymoxyd . .	329,0	Auer von Welsbach 1885.
Pr_2O_3	Praseodidymoxyd . .	335,0	
Sc_2O_3	Scandiumoxyd . . .	136,0	Nilson 1880.

B. Erdarten, welche nicht durch Kaliumsulfat aus einer gesättigten Sulfatlösung gefällt werden.

Y_2O_3	Yttriumoxyd	225,8	Cleve 1882.
Sm_2O_3	Samariumoxyd . . .	348,0	Cleve 1883.
Gd_2O_3	Gadoliniumoxyd[1]) . .	361,4 (?)	Marignac 1880.
Tr_2O_3	Terbiumoxyd	374,2 (?)	Lecoq de Boisbaudran 1886.
Er_2O_3	Erbiumoxyd	380,0 (?)	Cleve 1880.
Tu_2O_3	Tuliumoxyd	389,4 (?)	Cleve 1880.
Yb_2O_3	Ytterbiumoxyd . . .	393,4	Nilson 1880.[2])

„Diejenigen Zahlen, bei denen ein ? steht, können nur als approximative Werthe betrachtet werden, indem die Elemente

[1]) Marignac hat mit dem Namen Gadolinium eins der in der alten Yttererde enthaltenen Elemente bezeichnet. Leider hatte ich, um weitläufige Umschreibungen zu vermeiden, lange vorher mit demselben Namen das in der Natur vorkommende Gemisch von Yttrium, Erbium, Terbium u. s. w. bezeichnet. Ich habe in der hier vorliegenden Abhandlung meine alte Nomenclatur beibehalten, was, wie ich hoffe, zu keinem Missverständniss Anlass geben wird.

[2]) Es ist ziemlich merkwürdig, obwohl wahrscheinlich nur auf einem reinen Zufall beruhend, dass die Molekulargewichte dieser Erdarten mit einer unbedeutenden Correction zwei Serien mit Differenzen von 14, oder einem Multiplum dieser Zahl bilden:

226—380—394 und 348—362—376—390.

noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden sind. Das Holmium enthält sicher mehrere Grundstoffe; das Decipium, das Phillipium und das Mosandrium sind nunmehr als Gemisch von zwei oder mehreren der oben angeführten Grundstoffe erkannt."[1])

Das Molekulargewicht der in der alten Yttererde enthaltenen Erdarten wechselt also zwischen 225,8 und 393,4, oder wenn das Scandiumoxyd zur Gruppe der Yttererde gerechnet wird, zwischen 136,0 und 393,4, während die entsprechenden Zahlen für das betreffende in der Natur vorkommende Erdgemisch nur zwischen 247,9 und 275,8 wechseln. In keinem einzigen der gegenwärtig bekannten gadoliniterdehaltigen Mineralien ist eine der hier in Rede stehenden Erdarten ausschliesslich oder beinahe ausschliesslich enthalten. Wie merkwürdig dieses Verhältniss ist und wie es von allem abweicht, was man von dem Auftreten der verschiedenen chemischen Elemente im Mineralreiche weiss, zeigt folgende

Uebersicht des Auftretens isomorpher Grundstoffe im Mineralreich.[2])

1. Mineralien, welche Alkalien enthalten.

Die grösste Anzahl dieser Mineralien sind entweder reine Kaliummineralien (z. B. Orthoklas, Leucit, Phillipsit, Kalisalpeter, Alunit, Sylvin, Polyhalit, Arcanit, Misenit, Carnallit u. a.), oder reine Natriummineralien (z. B. Oligoklas, Labrador, Anorthit, Sodalit, Natrolith, Stilbit, Natronsalpeter, Borax, Thenardit, Kryolith, Chiolit, Thomsenolit, Glauberit, Mirabilit, Thermonatrit, Kochsalz u. a.). Auch beinahe reine Lithium- und Cäsiummineralien kommen vor (Petalit, Spodumen, Pollux.) Dahingegen ist noch kein Mineral bekannt, welches Rubidium als Hauptbestandtheil enthält. Falls man Atomgewichtsbestimmungen mit der in verschiedenen Mineralien vorkommenden Alkalienmischung ausführte, würden für die meisten Mineralien Zahlen erhalten werden, welche sich einem der sehr wechselnden Molekulargewichte der einfachen Alkalien ($K_2O = 94$,

[1]) Auszug aus dem oben erwähnten Briefe.

[2]) In dieser Uebersicht habe ich die Stoffe ausgeschlossen, welche in der Natur nur oder überwiegend in metallischer Form vorkommen, nämlich die Metalle der Platinagruppe und das Gold.

$Na_2O = 62$, $Li_2O = 30$, $Cs_2O = 282$) nähern. Es findet sich hier also ein Verhältniss, welches dem ganz entgegengesetzt ist, das bei den Mineralien der Gadolinitgruppe vorkommt.

2. Alkalische Erdarten (CaO,SrO,BaO) enthaltende Mineralien. Hier findet sich das bei den Alkalimineralien angeführte Verhältniss noch schärfer ausgeprägt, indem Kalk, Strontian oder Baryt nur ausnahmsweise zusammen in demselben Mineral vorkommen. Die Bestimmungen des Molekulargewichtes von Mischungen alkalischer Erdarten aus verschiedenen Mineralien würden in den meisten Fällen das Molekulargewicht des Kalkes 56, des Strontians 103,5 oder des Baryts 153 geben.

3. Magnesia, Eisen- und Manganoxydul. Diese Stoffe ersetzen einander oft in den Produkten des Mineralreiches, doch findet sich eine grosse Anzahl Mineralien, in denen nur einer derselben vorkommt, z. B. in reinen Varietäten des Magnesits, im Diallogit, Eisenspath, Talk, Manganosit, Periklas, Magnetit, Hausmannit, hellfarbigem Spinell, Brucit, Pyrochroit u. a. Dasselbe ist der Fall mit

4. Mineralien, welche Thonerde, Eisen- und Manganoxyde enthalten.

5. Mineralien, in denen Wolfram oder Molybdän enthalten ist. Diese isomorphen, einfachen Stoffe kommen, soviel man bis jetzt weiss, selten in einem Mineral zusammen vor.

6. Kobalt und Nickel. Diese einfachen Stoffe trifft man oft zusammen. Es giebt jedoch eine grosse Menge Mineralien, welche nur eines dieser Metalle in überwiegender Menge enthalten, wie Kobaltglanz, Millerit, Kupfernickel, Breithauptit, Skudderudit, Ullmannit, Erythrin, Annabergit u. a.

7. Kupfer, Blei und Silber. Diese Metalle ersetzen einander oft im Mineralreich. Doch kommen reine Kupfer-, Blei- oder Silbermineralien in überwiegender Menge vor, so z. B. Chalkopyrit, Bornit, Malachit, Azurit, Dioptas, Kupfervitriol, Atacamit, Galenit, Cerussit, Cotunnit, Matlockit, Mendipit, Ganomalit, Argentit, Dyskrasit, Cerargyrit, Bromyrit, Jodyrit u. a.

8. Antimon, Arsen, Tellur und Phosphor. Auch diese Stoffe ersetzen einander oft, kommen aber auch isolirt vor. — Gediegenes Arsen, Arsenolit, Arsenopyrit, Leukopyrit, Skutterudit, Realgar, Auripigment, Proustit, Dufrenoysit, Freislebenit,

Pharmacolit, Erythrin, Annabergit, Euchroit, gediegenes Antimon, Spiessglanz, Valentinit, Kermesit, Cervantit, Boulangerit, Bournonit, Pyrargyrit, Miargyrit, Monimolit, Romeit, Xenotim, Apatit, Wagnerit, Monazit, Vivianit, Libethenit, Wawellit, Childrenit u. a.

9. Titan, Zirkon, Thorium kommen oft zusammen vor, aber auch reine Titan-, Zirkon- und Thoriummineralien sind bekannt: Rutil, Anatas, Titaneisen, Zirkon, Thorit u. a.

10. Tantal, Niob. Zufolge der Unvollständigkeit der analytischen Methoden sind hierhergehörige Mineralien hinsichtlich ihres relativen Gehaltes an Metallsäuren nicht sicher genug bekannt. Es scheint jedoch, als ob der schwere Tantalit (sp. Gew. = 7,936) von Skogböle und der Mikrolith eine reine Tantalsäure enthielten, sowie auch, dass es tantalsäurefreie Columbite giebt.

Die hier angeführten Gruppen könnten nicht unerheblich vermehrt und die als ihnen zugehörig erwähnten Mineralien vervielfacht werden, doch dürfte das Angeführte genügen um zu zeigen, dass:

Wenn einander nahe stehende einfache Stoffe in der Natur in verschiedenen Mineralien an einer Menge von Fundorten vorkommen, so enthalten diese Mineralien in der Regel nur den einen dieser Stoffe, entweder rein oder unbedeutend durch eine ihm nahe stehende Substanz verunreinigt.

In vollständigem Gegensatz hierzu enthält kein einziges der Mineralien, in welchen die Erdarten der Gadolinitgruppe vorkommen, ausschliesslich oder hauptsächlich eine einzige der dieser Gruppe angehörenden Erdarten. Sie enthalten stets ein Erdgemisch, dessen Atomgewicht zwar nicht constant ist, auf alle Fälle aber nur mit $\pm$ 5,4 % von der Mittelzahl 262 abweicht, während das Atomgewicht der in der Mischung enthaltenen Erdarten zwischen 136 und 394 oder, wenn man das Scandium als der Ceriumgruppe angehörend auffasst, zwischen 227 und 394 wechselt. Soviel ich habe finden können, hat auch nicht ein einziger der ausgezeichneten Chemiker, welche sich mit der Untersuchung hierhergehöriger Mineralien beschäftigt haben, wenn ich von verschiedenen ganz fehlerhaften Bestimmungen absehe, anzugeben versucht, welche der hierhergehörigen Erd-

arten in dem einen oder anderen Minerale, oder in dem zur Darstellung der Präparate der Gadoliniterde angewandten Rohmateriale vorherrschend gewesen ist. Wenn man die reiche Literatur, welche hier vorliegt, kritisch durchgeht, so hat es sogar den Anschein, als ob äusserst unbedeutende Variationen in den Arbeitsmethoden Einfluss sowohl auf das qualitative wie quantitative Endergebniss gehabt hätten.

Dasselbe scheint mit den zur Ceriumgruppe gehörigen Oxyden der Fall zu sein, indem man gegenwärtig 1) kein einziges Mineral kennt, welches eine von den der Ceritgruppe angehörenden Erdarten, Cer, Lanthan, Praseodidym, Neodidym, Scandium- oder Samariumoxyd, ausschliesslich enthält, 2) bei keinem einzigen der vielen sorgfältig analytisch untersuchten Ceritmineralien mit Sicherheit das relative Verhältniss anzugeben vermag, in welchem die Ceritoxyde in denselben enthalten sind. Der Cerit selbst ist, trotzdem er nun seit über hundert Jahren[1]) ein Gegenstand wiederholter Untersuchungen seitens der scharfsinnigsten Chemiker gewesen, nach den verschiedenen Angaben zu urtheilen, in dieser Hinsicht noch ein unbekanntes Mineral.

Mit der vorliegenden Untersuchung habe ich ausschliesslich den Zweck verfolgt, das Molekulargewicht des in verschiedenen Mineralien vorkommenden Erdengemisches, für welches ich den Namen Gadoliniterde angewandt, zu ermitteln, aber nicht beabsichtigt, weder die Fractionirungsversuche meiner Vorgänger zu wiederholen, noch einige Untersuchungen auszuführen, welche die Chemie der „Gadoliniterde" klarlegen sollen. Bei den vielseitigen und langwierigen chemischen Arbeiten, welche diese Untersuchung erfordert hat, habe ich jedoch einige Beobachtungen gemacht, welche für die Chemie der Gadoliniterde von Interesse sein können, und über welche ich daher glaube, in Kürze berichten zu müssen.

Fractionirung. Wenn man ein Gemisch isomorpher, einander in Bezug auf Verwandtschaftsverhältnisse, Molekulargewicht und specifisches Gewicht so unähnlicher Erdarten wie

[1]) Der Cerit oder „Bastnäs Tungsten" wurde schon 1782 von Scheele und von d'Elhuyar (in Bergman's Laboratorium) untersucht — wobei Scheele das Ceritoxyd mit Thonerde, d'Elhuyar mit Kalkerde verwechselte.

die hier in Rede stehenden chemisch behandelt, so sollte man vermuthen können, dass, wenn die Reagentien so angewandt werden, dass nur eine partielle Fällung, Auflösung, Krystallisation oder Zersetzung stattfindet, in der Regel eine scharf ausgeprägte Fractionirung der Erdarten eintreffen müsste. A priori hiervon vollständig überzeugt, habe ich mich auch bei der Darstellung der Gadoliniterde aus verschiedenen Mineralien nicht nur bemüht, eine möglichst reine Gadoliniterde zu erhalten, sondern auch zur Vermeidung der Fehler, welche möglicherweise eine Fractionirung herbeiführen könnten, die ganze Menge der in den Mineralien enthaltenen Gadoliniterde abzuscheiden versucht. Im Laufe der Arbeit habe ich mich jedoch davon überzeugt, dass meine Befürchtung, eine zufällige Ausfractionirung könnte einen bedeutenden Fehler bedingen, völlig unbegründet war. Folgende Beispiele mögen dieses zeigen.

Die Gadolinit- und Ceritoxyde scheiden sich, wenn man mit der nöthigen Vorsicht arbeitet, beim Behandeln der neutralen Sulfatlösung der gemischten Oxyde mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung vollständig von einander. Aber wenn man hierbei eine allzu geringe Flüssigkeitsmenge anwendet, fällt mit dem Ceritkaliumsulfat eine nicht unbedeutende Menge Gadoliniterde aus. Wie die folgenden Proben zeigen, hat die in dieser Weise ausgeschiedene Gadoliniterde ungefähr dasselbe Atomgewicht wie diejenige, deren Sulfat in der gesättigten Kaliumsulfatlösung aufgelöst gewesen ist.

1. Bei der Darstellung von Gadoliniterde aus krystallisirtem Gadolinit von Ytterby fiel ein Theil der Gadoliniterde mit den Ceritkaliumsulfaten aus. Dieselbe wurde von den Sulfaten durch Kochen mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung abgeschieden, darauf die in die Lösung aufgenommene Erdart in gewöhnlicher Weise durch Fällen mittelst Ammoniak, Auflösen in Salzsäure, abermaliges Fällen mit Ammoniak, Auflösen in einem Ueberschuss von Schwefelsäure und Fällen mit Oxalsäure gereinigt. Das Molekulargewicht der bei der ersten Operation im Kaliumsulfat aufgelösten Erdart (1,8365 Grm. A.) und der mit den Ceritoxyden ausgeschiedenen (0,6036 Grm. B.) wurde besonders bestimmt.

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,9305 Sulfat. Mol.-Gew. 257,9.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,9183 Sulfat. Mol.-Gew. 261,4.

2. Bei der Darstellung von Gadoliniterde aus Orthit-gadolinit von Ytterby fiel ebenfalls ein Theil der Gadoliniterde mit den Ceritsulfaten aus, von denen sie durch erneutes Digeriren mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung geschieden wurde. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes wurde erhalten: A. Die Gadoliniterde (1,2936 Grm.), welche bei der ersten Behandlung mit Kaliumsulfat in der Lösung blieb. B. Die Gadoliniterde (0,1253 Grm.), welche mit den Ceritkaliumsulfaten ausgeschieden war.

A. 1 Theil der Sulfate gab 1,9660 Sulfat. Mol.-Gew. = 248,4.

B. 1 Theil der Sulfate gab 1,9577 Sulfat. Mol.-Gew. = 250,6.

3. Eine Lösung der oben angeführten Gadoliniumsulfate in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat liess ich bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, bis nach Verlauf von zwei Monaten ein Theil der Salze krystallisirte. A. Die Erdart, welche in der Lösung blieb (0,8507 Grm.) und B. die Erdart, welche krystallisirte (0,4863 Grm.).

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,9697 Sulfat. Mol.-Gew. = 247,5.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,9610 Sulfat. Mol.-Gew. = 249,7.

4. Gadolinit von Carlberg. A. Gadoliniterde, welche nicht mittelst Kaliumsulfat gefällt wurde (2,0486 Grm.). B. Gadoliniterde, welche sich mit den Ceritoxyden ausschied und von diesen durch erneute Behandlung mit Kaliumsulfat abgeschieden wurde (1,1345 Grm.).

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,9504 Sulfat. Mol.-Gew. = 252,5.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,9333 Sulfat. Mol.-Gew. = 257,2.

5. Orthit von Sandön. A. Gadoliniterde, welche nicht mit Kaliumsulfat gefällt wurde (1,7978 Grm.). B. Gadoliniterde, welche mit den Ceritoxyden ausgeschieden war (0,2201 Grm.).

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,8711 Sulfat. Mol.-Gew. = 275,5.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,8642 Sulfat. Mol.-Gew. = 277,7.

Diese Versuche zeigen zwar, dass der in Kaliumsulfat am wenigsten lösliche Theil der Gadoliniterde ein etwas grösseres Molekulargewicht als der am leichtesten lösliche Theil derselben hat, doch ist der Unterschied so unbedeutend, dass es mir sogar nicht völlig erwiesen erscheint, dass hier wirklich eine Fractionirung der Gadoliniterde stattfindet. Möglicherweise beruht die Verschiedenheit in den erhaltenen Zahlen darauf, dass bei der wiederholten Behandlung mit Kaliumsulfat die aufgelöste Gadoliniterde Spuren von einem Ceritoxyde aufgenommen hat. Auf der anderen Seite zeigen die Versuche 1—5, dass man, wenn man mit Kaliumsulfat den Gadolinit- und die Ceritoxyde vollständig scheiden will, Berzelius' Vorschrift, mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung das ausgefällte Doppelsalz so lange auszuwaschen, bis alles mit den Ceritoxyden ausgefällte Gadoliniumsulfat wieder gelöst ist, auf das genaueste befolgen muss. Auf diese Weise angewandt, ist das Kaliumsulfat ein vollkommen zuverlässiges Mittel, um die Ceritoxyde von der Gadoliniterde zu scheiden.

6. Gadolinitsulfat, dargestellt aus Gadolinit von Gamla Broddbo, wurde mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt. Die hierbei entstandene reichliche Fällung verschwand augenblicklich bei Zusatz von Ammoniak. Die Lösung wurde in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingetrocknet und darauf die trockene Salzmasse mit warmem Wasser digerirt. A. Gadoliniterde aus dem Ungelösten (0,7917 Grm.). B. Gadoliniterde aus dem Gelösten (0,1079 Grm.).

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,9472 Sulfat. Mol.-Gew. = 253,4.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,9537 Sulfat. Mol.-Gew. = 251,7. Es kommt mir ziemlich merkwürdig vor, dass auch hier keine beträchtliche Fractionirung stattgefunden hat.

Wie die hier folgenden Versuche zeigen, scheint dagegen eine viel bedeutendere Fractionirung einzutreten, wenn ein Theil der kohlensauren Gadoliniterde sich sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung in Ammoniumcarbonat ausscheiden kann.

7. Eine Lösung von Gadoliniumsulfat mit ungewöhnlich niedrigem Molekulargewicht wurde mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, wobei eine reichliche Fällung

entstand, welche bei Zusatz von Ammoniak sich sofort auflöste. Nachdem die Lösung 2 Monate in einer verschlossenen Flasche gestanden, hatte sich der grösste Theil der Erde ausgeschieden. A. Die Gadoliniterde (1,2359 Grm.) aus dem Niederschlag. B. Die Gadoliniterde (0,0516 Grm.) aus dem in der Lösung Zurückgebliebenen.

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,9717 Sulfat. Mol.-Gew. = 247,0.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,9457 Sulfat. Mol.-Gew. = 253,8.

8. Eine Lösung von Gadoliniterde mit ungewöhnlich hohem Molekulargewicht wurde ganz wie Nr. 7 behandelt. Aus der lange ganz klaren Lösung, welche in einer verschlossenen Flasche verwahrt wurde, setzte sich nach 12 Monaten der grössere Theil der Erde als ein grobkörniger Niederschlag ab, dessen Farbe einen deutlichen Stich ins Rothe hatte. A. Die Gadoliniterde (0,6959 Grm.), welche aus dem Ausgefallenen erhalten wurde. B. Die Gadoliniterde (0,1305 Grm.), welche gelöst in der Flüssigkeit verblieb.

A. 1 Theil der Oxyde gab 1,9293 Sulfat. Mol.-Gew. = 258,3.

B. 1 Theil der Oxyde gab 1,8284 Sulfat. Mol.-Gew. = 289,7.

Bei diesen beiden Versuchen hatte, wie man sieht, eine etwas mehr ausgeprägte Fractionirung stattgefunden, indem das Erdgemisch mit einem höheren Molekulargewicht länger in der Lösung verblieben war, als das mit einem niedrigeren. Aber auch hier ist die Fractionirung allzu unvollständig, auf dass die obenbeschriebene Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak der Reindarstellung einer einzigen der zur Gadolinitgruppe gehörigen Erdarten zu Grunde gelegt werden könnte.

Reactionen.

1. **Fällung mit Oxalsäure.** Es wird gewöhnlich angegeben, dass die Gadoliniterde, um mit Oxalsäure vollständig abgeschieden zu werden, aus einer neutralen oder nur schwach sauren Lösung gefällt werden muss, und ein jeder, welcher sich mit quantitativen Analysen hierher gehöriger Mineralien beschäftigt hat, weiss, wie schwer es ist, den auf

diese Weise erhaltenen Niederschlag des Oxalates auszuwaschen und wie leicht er durch das Filter geht. Es dürfte daher am Platze sein, noch einmal auf das von Blomstrand hervorgehobene Verhältniss aufmerksam zu machen, dass die Gadoliniterde vollständig mittelst Oxalsäure im Ueberschuss aus einer ammoniakfreien, ziemlich sauren schwefelsauren Lösung niedergeschlagen wird. Das hierbei ausgefällte Oxalat bildet ein äusserst leicht auszuwaschendes krystallinisches Pulver, welches nicht durch das Filter geht. Zuweilen bildet der Niederschlag anfangs eine zusammenhängende, teigartige Masse, welche hauptsächlich dann entsteht, wenn das Fällen schnell aus einer warmen Lösung und unter starkem Umrühren der Flüssigkeit geschieht. Die zähe, teigartige Masse wird bald hart, zerfällt aber binnen kurzem in Krystallpulver. Ich weiss kaum einen bei den gewöhnlichen analytischen Operationen vorkommenden Niederschlag, welcher sich so schnell und vollständig auswaschen lässt wie dieser.

Beinahe ebenso vollständig kann die Gadoliniterde mit einem Ueberschuss von Oxalsäure aus einer ammoniakfreien Lösung der Erdart in überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure ausgefällt werden.

2. Abtreiben mittelst Schwefelsäure. Reines Gadoliniumsulfat, durch Abtreiben des Oxyds mittelst Schwefelsäure erhalten, kann lange bei einer dem Rothglühen sich nähernden Temperatur erhitzt werden, ohne etwas am Gewicht zu verlieren. Zuweilen wird ein anscheinend constantes Gewicht erhalten, noch ehe die überschüssige Schwefelsäure entfernt ist. Das nach dem Abtreiben der Schwefelsäure erhaltene Sulfat löst sich, falls das Oxyd frei von Metallsäuren u. s. w. war, zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit auf, welche jedoch, selbst dann, wenn das Abtreiben so weit getrieben war, dass ein geringer Theil des Sulfats basisch geworden ist, schwach sauer reagirt.

3) Löslichkeit in Ammoniumcarbonat und Ammoniumoxalat. Wenn man eine concentrirte Lösung von saurem Ammoniumcarbonat mit einer Lösung von Gadoliniumsulfat versetzt, so entsteht eine reichliche Fällung. Diese verschwindet augenblicklich, wenn etwas Ammoniak zugesetzt wird. Die erhaltene, vollständig klare Flüssigkeit trübt sich, falls sie

concentrirt ist, nach einiger Zeit wieder, wobei ein grosser Theil der Gadoliniterde ausfällt. Aber noch nach dem Verdampfen auf dem Wasserbad zur Trockene ist ein Theil des Gadoliniumsalzes in Wasser löslich.

Dieselbe Wirkung, welche das kaustische Ammoniak bei der oben beschriebenen Reaction hat, besitzt auch das oxalsaure Ammoniak. Eine mittelst Ammoniumcarbonat aus einer Sulfatlösung erhaltene Fällung verschwindet daher bei Zusatz von Ammoniumoxalat in einigen Augenblicken — eine Reaction, welche von den Analytikern bisher übersehen worden und vielleicht oft die Ursache fehlerhafter Ergebnisse der Analyse gewesen ist. Diese Lösung von Gadoliniterde in einer Mischung von Ammoniumoxalat und Ammoniumcarbonat zersetzt sich jedoch nach einiger Zeit, sodass der grösste Theil der Erdart wieder ausscheidet.

Dieselbe Geneigtheit, mit Ammoniumcarbonat lösliche Verbindungen zu bilden, welche die Gadoliniterde auszeichnet, dürfte auch der Thorerde und den Ceritoxyden eigen sein, wenigstens lösen sich Kaliumceriumsulfat und Kaliumthoriumsulfat leicht und vollständig in einer Mischung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak auf.

Aber nicht allein das Gadoliniterdehydrat, sondern auch stark geglühte Gadoliniterde, sowohl die aus dem Oxalat dargestellte, wie die durch Glühen des Oxydhydrates erhaltene, lösen sich vollständig, obschon, was die geglühten Erdarten anlangt, nur langsam in einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Ammoniumcarbonat auf.

Geglühte, mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak behandelte Ceritoxyde lösen sich nur unbedeutend auf.

4. Löslichkeit in Kalium- und Natriumcarbonat. Gadoliniterde, durch langes und starkes Glühen des Oxalats erhalten, löst sich nicht beim Behandeln mit einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat oder in der Kälte mit Bicarbonat dieser Alkalien. Beim Behandeln mit Bicarbonat nimmt das Oxyd jedoch Kohlensäure auf und es verwandelt sich aus einem gelben Pulver in eine weisse, mehr oder weniger zusammenhängende Salzmasse. Wird diese im Lösungsmittel gekocht, so entweicht Kohlensäure und die Gadoliniterde löst sich vollständig zu einer völlig klaren Flüssigkeit auf, welche längere

Zeit stehen kann, ohne dass sich etwas ausscheidet. Aus dieser Lösung kann die Gadoliniterde mittelst Alkalihydrat und mittelst Natriumphosphat, aber nicht mittelst Ammoniumoxalat niedergeschlagen werden. Auch Ammoniak giebt im Anfang keinen Niederschlag, doch bildet sich nach dessen Zusatz allmählich ein Bodensatz. Neutrales Kaliumchromat verursacht keinen Niederschlag.

Gadoliniterde, durch Glühen des Oxalats erhalten, löst sich durch Kochen in einer Mischung von Kalihydrat und Kaliumcarbonat (oder entsprechenden Natriumverbindungen) nicht auf, aber das vorher pulverförmige Oxyd wird voluminös und flockig, vermuthlich durch Verwandlung in Hydrat. Wird Kohlensäure zur Sättigung des Hydrats eingeleitet, so löst sich alles nach mehrstündigem Kochen zu einer völlig klaren Flüssigkeit auf.

Geglühte Gadoliniterde löst sich durch Kochen mit Kalium- oder Natriumcarbonat klar auf. Auch in der Kälte findet eine solche Auflösung, obschon nur sehr langsam, statt.

Die obigen, merkwürdigen Reactionen scheinen mir kaum mit der Annahme vereinbar zu sein, dass die zur Yttererdegruppe gehörenden Erdarten in Uebereinstimmung mit der Thonerde Sesquioxyde seien. Sie scheinen mir eher anzudeuten, dass diese Erdarten entweder eine mit der Talkerde analoge Zusammensetzung haben oder auch Bioxyde gleich der Zirkonsäure sind. Durch die Analyse der krystallinischen Fällungen, welche nach einiger Zeit aus den Lösungen der Gadoliniterde in kohlensauren Alkalien krystallisiren, dürfte man für die Entscheidung dieser in theoretischer Hinsicht wichtigen Frage einen guten Anhalt gewinnen.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen;

von

Herman Decker.

Im Folgenden sind Versuche zusammengestellt, die im Anschluss an die früher in diesem Journal (Band 45, S. 161) veröffentlichten ausgeführt worden sind. Wie schon kurz in den Berichten[1]) mitgetheilt wurde, verhielten sich die neuuntersuchten Jodalkylate gegen alkalische Ferricyankaliumlösung in derselben Weise, wie die Chinolinderisate früher, indem sie unter Austritt von Jodwasserstoff ein Atom Sauerstoff aufnehmen, und in Chinolone oder analog gebaute Verbindungen übergehen. Und zwar giebt unter diesen Umständen:

1.	Pyridinjodmethylat	n-Methyl-α-Pyridon,
2.	Pyridinjodäthylat	n-Aethyl-α-Pyridon,
3.	Chinolinjodmethylat	n-Methyl-α-Chinolon,
4.	Chinolinjodäthylat	n-Aethyl-α-Chinolon,
5.	Isochinolinjodmethylat	n-Methylisochinolon,
6.	Nitroisochinolinjodmethylat	n-Methylnitroisochinolon.

Es findet also diese Reaction ganz allgemein sowohl beim Pyridin und Isochinolin, wie auch beim Chinolin und Acridin statt. Doch ist damit keineswegs gesagt, dass die Umlagerung und darauf folgende Oxydation bei allen Derivaten dieser Körperklassen ausnahmslos stattfinden soll. Eine Reaction, welche dieser Forderung entspricht, wird sich wohl überhaupt schwerlich auffinden lassen. Ich zweifle nicht daran, dass die beiden Naphtochinoline sich in ähnlicher Weise verhalten werden. Ueber das Verhalten des Phenanthridins von Amé Pictet wird in Bälde Sicherheit geschaffen werden; es ist kaum anzunehmen, dass die Oxydation anders verlaufen sollte.

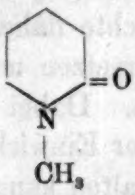
Auch Basen, die im Sechsringe zwei Atome Stickstoff enthalten, wie Chinoxalin und Phenazin werde ich in dieser Beziehung prüfen.

Auf die Zersetzung der Ammoniumbasen resp. der Dihydrooxybasen in der Wärme ist hier keine Rücksicht genommen worden, sie soll später für sich behandelt werden.

---

[1]) Ueber einige Ammoniumverbindungen. Dritte Abhandlung. Ber. 25, 443.

n-Methyl-α-Pyridon:



Man trägt eine nicht zu concentrirte Lösung von Pyridinjodmethylat in eine die genau zur Oxydation nothwendige Menge Ferricyankalium haltende Natronlauge ein, setzt, nachdem sich die Flüssigkeit zuerst roth, dann dunkelbraun gefärbt hat, festes Natronhydrat zu, bis die beginnende Ausscheidung von schwarzbraunen, harzigen Massen nicht mehr zunimmt und schüttelt das Ganze zu wiederholten Malen mit Aether oder Benzol aus. Die ätherische Lösung wird sorgfältig mit Pottasche getrocknet, und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgetrieben. Das zurückbleibende braune, übelriechende Oel geht bei der Destillation bei 230°—250° als hellgelb gefärbtes, leichtbewegliches Liquidum über und siedet nach mehrmaligem Trocknen über Baryumoxyd constant bei 250°.[1]) Es ist dies das von v. Pechmann und Bolzter[2]) aus dem α-Oxypyridin gewonnene n-Methyl-α-Pyridon, welches noch nicht analysirt worden ist.

0,1785 Grm. gaben 0,4352 Grm. CO_2 und 0,1075 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_4ONCH_3$:
C	66,49	66,06 %
H	6,70	6,42 „ .

Mit Wasser ist diese Verbindung in allen Verhältnissen mischbar und ist aus einer solchen Lösung mit Aether nur schwierig auszuschütteln. Das salzsaure Salz ist äusserst leicht löslich und verflüchtigt sich schon auf dem Wasserbade. Platinchlorid und Quecksilberchlorid geben krystallinische Niederschläge.

Pyridinjodmethylat und -äthylat lassen sich nicht in derselben Weise wie das Chinolinjodmethylat mit Ferricyankalium

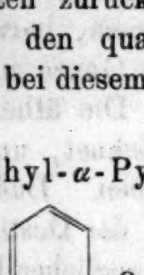
---

[1]) v. Pechmann u. Bolzter geben den Siedep. zu 240° an; doch hatten sie blos geringe Mengen zur Verfügung, und überdies hält die Verbindung hartnäckig Wasser zurück und siedet dann niedriger.

[2]) Ueber das α-Pyridon. Ber. 24, 3144.

titriren,[1]) da sie in der Natronlauge eine rothe Färbung hervorbringen, welche die schwach-gelbe Färbung des Blutlaugensalzes maskirt. Ich versuchte daher, mit einem Ueberschuss von Oxydationsmittel zu versetzen und mit Nitroisochinolinjodmethylat[1]) zurückzutitriren. Dabei stellte sich heraus, dass man je nach der Länge der Einwirkung von Ferricyankaliumlösung beliebige Werthe erhalten kann. Wie es scheint, wirkt das Ferricyankalium auf das gebildete Alkylpyridon oxydirend ein; anderseits geht auch die Umsetzung des Jodmethylates zu Ammoniumhydroxyd und die Umlagerung des letzteren nicht mit derselben Leichtigkeit vor sich. Darauf sind auch die unbefriedigenden Ausbeuten zurückzuführen, in welchen die Alkylpyridone gegenüber den quantitativen der Chinolone, Isochinolone und Acridone bei diesem Verfahren gebildet werden.

n-Aethyl-α-Pyridon:



Ueber die Darstellung dieser Verbindung aus Pyridinjodäthylat lässt sich genau dasselbe sagen, was bei der Methylverbindung angeführt wurde. Sie ist ebenfalls von v. Pechmann und Bolzter[2]) dargestellt und beschrieben worden. Ich kann die Angaben derselben durchaus bestätigen. Nur den Siedepunkt fand ich wiederum etwas höher; 249°—250°.

Bei der Verbrennung gaben 0,1588 Grm. 0,3988 Grm. CH_2 und 0,0995 Grm. H_2O.

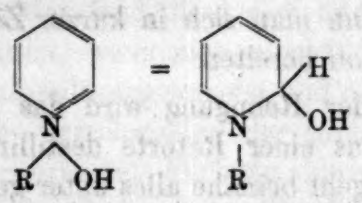
	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_4ONC_2H_5$:
C	68,48	68,29 %
H	6,96	7,32 „.

Bei der Darstellung der beiden Alkylpyridone habe ich keinerlei Thatsache beobachtet, die darauf hindeuten könnte, dass sich neben den α-Verbindungen die isomeren γ-Verbindungen bilden. Die Basen hatten nach gehörigem Trocknen

[1]) S. weiter unten.

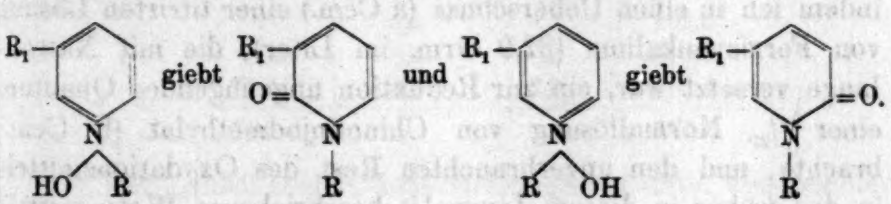
[2]) Ber. 24, 3144.

sofort den constanten Siedepunkt, der den reinen Verbindungen zukommt. Dieser Umstand spricht entschieden für die Formel mit drei doppelten Bindungen:

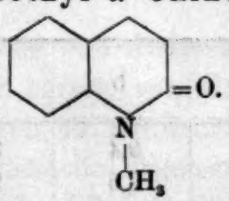


Andere Thatsachen — die Existens von γ-Pyridonen — sprechen bekanntlich für die centrale Formel des Pyridins. Es liegen die Thatsachen in dieser Beziehung also ebenso wie in der Benzolreihe.

Interessant ist es, dass β-substituirte Pyridinalkyljodide theoretisch zweierlei Alkylchinolone liefern können, und wenn man von Umlagerungen absieht, könnte hier durch den Versuch entschieden werden, ob es zwei Reihen von β-Verbindungen des Pyridins giebt, und welche von den beiden möglichen Formeln den bekannten β-Derivaten zukommen.



n-Methyl-α-Chinolon:



Man trägt langsam eine Lösung des Chinolinjodmethylates in Wasser unter guter Eiskühlung in Natronlauge, welche eine genügende Menge Ferricyankalium enthält, ein. Das sich am Boden des Gefässes sammelnde, mehr oder weniger braun gefärbte Oel besteht aus wasserhaltigem Chinolon. Es wird von der Natronlauge getrennt und mit Aether oder Benzol versetzt. Solange aber das Oel noch nicht trocken ist, findet keine Mischung statt; erst nach Zusatz von Kalistücken wird

alles vom Lösungsmittel aufgenommen, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein dickflüssiges Oel, das nach einiger Zeit zu derben, strahligen Krystallen des Chinolons erstarrt. Auf diese Weise kann man sich in kurzer Zeit beliebig grosse Mengen von Chinolon bereiten.

Zum Zwecke der Reinigung wird das gewöhnlich etwas gefärbte Produkt aus einer Retorte destillirt; schon bei der zweiten Destillation geht beinahe alles unter geringer Zersetzung bei 324° (b = 728 Mm.) als schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel über, das lange, unter Umständen wochenlang, in überschmolzenem Zustande bleibt, schliesslich zu einer harten, weissen Krystallmasse vom Schmelzp. 72° erstarrt.

Eine Verbrennung gab für Methylchinolon stimmende Zahlen.
0,2890 Grm. gaben 0,8040 Grm. CO_2 auf 0,1488 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6ONCH_3$:
C	75,86	75,47 %
H	5,72	— .

Den Oxydationsprocess habe ich auch quantitativ verfolgt, indem ich in einen Ueberschuss (a Ccm.) einer titrirten Lösung von Ferricyankalium (32,9 Grm. im Liter), die mit Natronlauge versetzt war, ein zur Reduktion ungenügendes Quantum einer $^1/_{20}$ Normallösung von Chinolinjodmethylat (b Ccm.) brachte, und den unverbrauchten Rest des Oxydationsmittels in der früher in diesem Journal[1]) beschriebenen Weise mittels einer $^1/_{20}$ Normallösung von α-Nitroisochinolinjodmethylat (c Ccm.) zurücktitrirte.

Nr. der Vers.	a	b	c	$\frac{b \cdot 100}{a-(c-0{,}5)}$
I	11,9	9,4	3,2	102
II	10,9	9,5	2,0	101
III	10,2	9,5	1,7	105
Mittel	11,0	9,4	1,8	102

In der letzten Spalte sind die für 100 Ccm. Ferricyankaliumlösung verbrauchten Ccm. Jodmethylatlösung berechnet,

[1]) Bd. 45, 175, 8. Zeile von oben ist irrthümlich statt „Jodmethylatlösung“ „Ferricyankaliumlösung“ und gleich darauf „Ferricyankaliumlösung“ statt „Jodmethylatlösung“ gedruckt.

wobei von den Zahlen der Nitroisochinolinjodmethylatlösung die zur Erzeugung der als Indicator dienenden braunen Färbung verbrauchten etwa 0,5 Cm. betragenden Mengen substrahirt sind.

Wie ich später fand, lässt sich diese Titration bedeutend einfacher gestalten, wenn man eine 10%ige Natronlauge mit der Ferricyankaliumlösung versetzt und die Chinolinjodmethylatlösung bis zum Verschwinden der gelben vom rothen Blutlaugensalz herrührenden Färbung hinzugiebt. Der Moment, wenn die gelbliche Färbung der Emulsion, die durch die Ausscheidung des Chinolons entsteht, einer rein milchweissen Platz macht, ist leicht mit genügender Schärfe zu fassen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Nr. der Vers.	a	b	$\frac{b \cdot 100}{a}$
I	10,1	10,2	100,9
II	10,0	10,0	100,0
III	10,1	10,2	100,9
IV	6,1	6,6	101,5
V	7,3	7,4	100,3
VI	8,0	8,2	102,5
VII	8,1	8,2	101,2
VIII	6,9	7,0	100,4
Mittel			101,1

Die Zahlen zeigen, dass die Oxydation unter den gegebenen Bedingungen quantitativ nach der Gleichung

$$C_{10}H_{11}NO + O = C_{10}H_9NO + H_2O$$

verläuft.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Carbostyril ist das n-Methyl-α-Chinolon bereits von Friedländer und Müller[1]) dargestellt und eingehend untersucht worden. Der Schmelzpunkt, die charakteristische Eigenschaft, mit Wasser zu einem Oel zu zerfliessen, die Löslichkeitsverhältnisse lassen an der Identität der beiden Substanzen keinen Zweifel aufkommen. Den ausführlichen Angaben der genannten Forscher, die ich durchweg bestätigen kann, will ich noch hinzufügen, dass die Verbindung einen schwachen, angenehmen, entfernt an Cumarin erinnernden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt.

[1]) Paul Friedländer u. Ferd. Müller: Ueber einige Derivate des Pseudocarbostyrils. Ber. 20, 2009.

In kaltem Wasser ist es merklich löslich und in einer solchen Lösung erzeugt Jodwasser einen grünschillernden, dunklen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, beim Erkalten wieder ausscheidet, Bromwasser unter Entfärbung eine weisse Fällung, die sich ähnlich verhält. Die Permanganatlösung wird rasch entfärbt, was wohl durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung bedingt ist. Eisenchlorid ist ohne Wirkung.

Uebrigens ist das Chinolon noch früher zweimal aus dem Chinolinjodmethylat gewonnen, aber nicht als solches erkannt worden.

Bernthsen und Hess[1]) erhielten durch Destillation des aus dem Jodmethylat abgeschiedenen Oeles eine hochsiedende Fraction, die in der Kälte erstarrte und aus Petroläther in Krystallen vom Schmelzp. 73° sich ausschied. Auf eine vorläufige Analyse des Platinates dieser Base (das zu wenig Platin enthielt), sprach Bernthsen diesen Körper vermuthungsweise als Dimethyldichinolylin von der Formel $C_{20}H_{16}N_2$ an. Die Bildung solcher Base mit Verknüpfung in α-α-Stellung erscheint in der That bei der Zersetzung eines Chinoliniumhydroxyds durch Wärme vom theoretischen Standpunkte aus nicht unwahrscheinlich.

Etwas später[2]) erschien eine Arbeit aus der organischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums von Dr. C. Schmitt in Wiesbaden, betittelt: „Ueber die Chlormethylate des Pyridins und der Chinolinbasen, von E. Ostermayer verfasst.

Auf Seite 594 wird dort beschrieben, wie Chinolinchlormethylat längere Zeit mit Chlorzink erhitzt, das Produkt durch Alkali zersetzt und der Aetherauszug destillirt wird; über 360° geht eine Base über, die aus Aether in grossen, glänzenden Säulen vom Schmelzp. 72°—75° krystallisirt. Aus der ganzen Beschreibung derselben geht unzweideutig hervor, dass Ostermayer hier Methylchinolon unter den Händen gehabt hat.

Ich überzeugte mich durch den Versuch, dass in der That Methylchinolon bei der Destillation der frisch aus dem Jodmethylat gefällten Base auch beim Abschluss von Luft sich in bedeutenden Quantitäten bildet. Dadurch erhalten die Beob-

---

[1]) Ber. 18, 37. [2]) Das. S. 591.

achtungen Bernthsen's und Ostermayer's, soweit sie das Auftreten dieses Körpers constatiren, ihre einfache Erklärung. Ich hoffe auf diese interessante Bildungsweise, sowie auf die übrigen dabei entstehenden Verbindungen später zurückzukommen.

Das Erwärmen des Chinolinchlormethylates mit Zinkchlorid hätte, wie leicht zu ersehen ist, ebensogut unterlassen werden können, ohne die Resultate zu beeinflussen.

Ostermayer theilt auch Analysenzahlen mit. Merkwürdiger Weise weichen dieselben weit über die Fehlergrenzen von der wahren Zusammensetzung des Chinolons ab, stimmen dagegen auf eine den La Coste'schen Ammoniumanhydridformeln nachgebildete Formel eines „Chinoliniummethyloxyds" (2).

	Berechnet für Aethylchinolon $C_{10}H_9NO$:	Gefunden von Ostermayer:	Berechnet für (2) $C_{20}H_{20}N_2O$:
C	75,48	78,35	78,9 %
H	5,65	6,6	6,3 „.

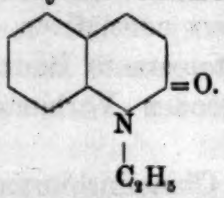
Salzsaures Methylchinolon ist sehr charakteristisch und bereits von Friedländer und Müller beschrieben. Bernthsen und Ostermayer hatten es ebenfalls unter den Händen. Der von Letzterem angegebene Schmelzpunkt 112° stimmt genau mit dem der von mir aus reinem Chinolon bereiteten Verbindung überein, wiederum eine Bestätigung, dass Ostermayer Methylchinolon unter den Händen gehabt hatte.

Die für das Chloroaurat von Ostermayer mitgetheilten Zahlen stimmen wieder zur unrichtigen Formel und sind mit der Formel eines Methylchinolonaurats nicht in Uebereinstimmung zu bringen.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, das ich aus meinem Präparat bereitete, zeigte den von Friedländer und Müller angegebenen Schmelzpunkt.

Das Platinat des Methylchinolons schmilzt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Ostermayer um 190°. Meine Präparate enthielten bedeutend weniger Platin als die Theorie fordert, Bernthsen erhielt 19,6% Pt., ich 18,9% und 17,9% statt 26,8%; es beruht dies wohl auf dem Umstand, dass dem Präparat freies oder salzsaures Chinolon beigemengt war.

n-Aethyl-α-Chinolon.



Diese Verbindung wird genau in derselben Weise gewonnen, wie sein soeben beschriebenes Homologes, und erwies sich gleichfalls mit dem von Friedländer und Weinberg[1]) aus Carbostyril und Jodäthyl dargestellten Carbostyrillactamäther in Bezug auf Schmelzpunkt und andere Eigenschaften durchaus identisch.

Der Siedepunkt liegt bei 316°—318°, also etwas niedriger als bei der Methylverbindung. Das Aethylchinolon besitzt in noch höherem Grade die Eigenschaft, in überschmolzenem Zustande zu bleiben. Ich habe reine Präparate gehabt, die nach 6 Monaten noch nicht krystallisirten, und erhielt die Krystalle überhaupt zum ersten Mal, blos als ich tagelang auf —20° abkühlte.

0,2040 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5753 Grm. CO_2 und 0,1210 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6ONC_2H_5$:
C	76,85	76,30 %
H	6,59	6,32 „ .

Die Bildung des Aethylchinolons habe ich ebenfalls titrimetrisch verfolgt und in dieser Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, wobei die Bezeichnung dieselbe wie oben ist.

Nr. des Vers.	a	b	$\frac{b \cdot 100}{a}$
I	9,0	9,1	101,1
II	10,0	10,0	100,0
III	10,0	10,0	100,0
IV	10,0	10,1	101,0
V	7,0	6,9	98,6
VI	8,0	8,0	100,0
VII	10,1	9,9	98,0
VIII	10,9	11,0	101,2
IX	9,5	9,3	97,8
Mittel			99,7

[1]) Ber. 18, 1530. Zur Kenntniss des Carbostyrils.

Also auch in diesem Falle geht die Reaction quantitativ in der bekannten Weise vor sich.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch eine Tabelle von Resultaten mittheilen, die ich bei der Titration des β-Bromchinolinjodmethylats erhalten habe. Es wurde verfahren wie zuerst beim Chinolinjodmethylat: mit einem Ueberschuss von Ferricyankalium oxydirt und der Rest des rothen Blutlaugensalzes vermittels Nitroisochinolinjodmethylat, das in derselben Weise wirkt wie das α-Nitrochinolinjodmethylat, zurücktitrirt, da das einfache Verfahren, das auf dem Verschwinden der gelben Ferricyankaliumfärbung beruht, hier nicht anwendbar ist, weil während der Oxydation eine röthliche Färbung auftritt.

Nr. des Vers.	a	b	c	$\frac{b \cdot 100}{2\,(a-(c-0{,}5)}$
I	9,9	19,9	0,9	105,0
II	10,0	17,3	2,0	101,5
III	9,1	15,2	2,5	103,8
IV	10,0	17,9	1,9	104,4
V	10,0	17,9	1,7	101,9
VI	10,0	16,2	2,6	102,7
VII	10,1	17,9	1,8	102,0
VIII	10,0	18,2	1,8	104,8
IX	9,0	15,2	2,0	101,1
X	10,0	19,2	1,1	102,1
Mittel				102,9

a = Ccm. $^1/_{20}$ Normal-Ferricyankaliumlösung.
b = Ccm. $^1/_{40}$ Normal-β-Bromchinolinjodmethylatlösung.
c = Ccm. $^1/_{20}$ Normal-Nitroisochinolinjodmethylatlösung.

Das β-Bromchinolinjodmethylat ist zur Titration wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser nicht geeignet.

n-Methyl-Isochinolon.

Behandelt man das Jodmethylat des Isochinolins in derselben Weise, wie für das isomere Chinolinderivat angegeben ist, so entsteht ein Oel, das bei der ersten Destillation bei 325°—330° übergeht, stark nach Skatol riecht und an der Luft sich grün färbt. Erst nach wiederholtem Destilliren lässt sich der verunreinigende, niedriger siedende Körper entfernen und dieses Oel bleibt nun hellgelb gefärbt, riecht angenehm blumen-

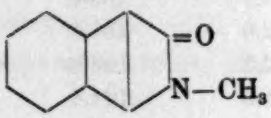
artig, dem Methylchinolon ähnlich, und siedet unter Zersetzung bei 318°—320°. Es hält hartnäckig Wasser zurück, und es scheint, dass bei den Destillationen durch Zersetzung immer wieder etwas Wasser gebildet wird.

0,2217 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1191 Grm. H_2O und 0,6100 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für Isochinolon:
C	75,03	75,47 %
H	5,97	5,66 „ .

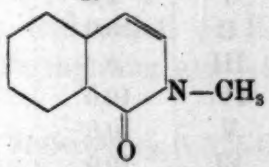
Die Zahlen stimmen auf einen dem Methylchinolon isomeren Körper, der ohne Zweifel auch eine analoge Structur besitzt, weshalb ich ihm den in der Ueberschrift genannten Namen beigelegt habe. Immerhin ist die Wahl zwischen den beiden Formeln (1) und (2) möglich.

1.



n-Methyl-β-Isochinolon

2.



n-Methyl-α-Isochinolon.

Ich halte die zweite Formel für wahrscheinlicher und glaube, dass man denselben Körper aus dem neuerdings entdeckten Isocarbostyril und Jodmethyl mit Leichtigkeit gewinnen kann. Uebrigens sind Derivate des Methyl-α-Isochinolons bereits bekannt, nämlich das n-Methyl-β-Chlor-α-Isochinolon von Gabriel, das Oxycotarnin und das Oxyhydrastinin.

Das Methylisochinolon gleicht seinem Isomeren in seinen Eigenschaften und Verhalten. In Wasser ist es etwas leichter löslich. Diese Lösung entfärbt Permanganat nach einigen Secunden. Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor, Jodwasser einen geringen braunen, flockigen Niederschlag. Von Kalihydrat wird es beim Erwärmen angegriffen.

Ich hatte diese Verbindung bis vor kurzem immer im flüssigen Zustande unter den Händen, und obgleich ich der Ansicht war, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest sein muss, und sich blos ähnlich dem Methylchinolon im überschmolzenen Zustande befinde, gelangte ich im Laufe von 9 Monaten nicht in den Besitz von Krystallen. Endlich, einige

Tage vor der Absendung dieser Abhandlung, krystallisirten aus einem Rest des Methylisochinolons grosse, wasserklare Würfel, die bei 38°—40° schmolzen. Aus Petroläther lassen sie sich krystallisiren und zeigen dann denselben Schmelzpunkt. Mit Wasser zusammen gekocht, zerfliessen sie zu Oeltropfen.

Die Bildung des Methylisochinolons aus dem Jodmethylat geht mit derselben Leichtigkeit vor sich, wie in der Chinolinreihe. Alkalisches Ferricyankalium wird bei Zimmertemperatur durch Isochinolinjodmethylat momentan entfärbt, und das gebildete Isochinolon scheidet sich quantitativ als milchige Trübung aus, die sich bald als Oel am Boden des Gefässes sammelt.

In folgender Tabelle ist dieser Vorgang durch Zahlen verfolgt worden.

Nr. der Vers.	a [1])	b	$\frac{b \cdot 100}{a}$
I	10,0	9,8	98
II	10,0	9,7	97
III	8,6	8,3	96
IV	8,0	7,8	98
V	9,9	9,5	96
Mittel	9,3	9,0	97

In Salzsäure löst sich das Methylisochinolon leicht auf, doch ist das gebildete Hydrochlorat im Gegensatz zu dem Chinolonderivat auch in überschüssiger Säure leicht löslich und besitzt geringes Krystallisationsvermögen. Wasser fällt sofort aus der sauren Lösung die Base in Form von Oeltropfen.

Platinchloriddoppelsalz des n-Methyl-Isochinolons $(C_9H_6ON(CH_3)ClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Eine gewogene Menge reines Methylisochinolon wird in concentrirter Salzsäure gelöst, und die berechnete Menge festes Platinchlorid hinzugebracht, das sich sofort vollständig klar auflöst. Nach einiger Zeit scheiden sich am Boden des Gefässes gelbe, würfelförmige Krystalle aus, die bald zu einer Kruste zusammenwachsen. Sie werden abgesogen, abgepresst und bis zum constanten Gewichte im Exsiccator über Schwefelsäure und

[1]) Bezeichnung und Concentration wie oben.

Kalk getrocknet. Bei 100° färben sie sich dunkler und scheinen Zersetzung zu erleiden; ich habe desshalb eine Krystallwasserbestimmung nicht ausgeführt, sondern das Präparat, welches ein vollkommen unverwittertes Aussehen und glänzende Krystallflächen zeigte, direct der Analyse unterworfen, die auf ein Platinat mit zwei Molekülen Krystallwasser stimmt. Das isomere Methylchinolonplatinat enthält ebenfalls nach Friedländer und Müller[1]) zwei Moleküle Krystallwasser.

1. 0,2426 Grm gaben 0,2775 Grm. CO_2 und 0,0723 Grm. H_2O.
2. 0,2318 Grm. gaben 0,0593 Grm. Pt.
3. 0,3696 Grm. gaben 0,1941 Grm. Pt.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	31,24 %	—	—
H	3,31 „	—	—
Pt	—	25,60	25,46 %.

	Berechnet für $[C_{10}H_9ON(HCl)]_2PtCl_4+H_2O$:	$[C_{10}H_9ON(HCl)]_2PtCl_4+2H_2O$:
C	32,27	31,44 %
H	2,96	3,14 „
Pt	26,20	25,64 „.

Das Chloroplatinat wird durch Wasser sofort an der feuchten Luft allmählich unter Bildung von freiem Methylisochinolon zersetzt.

n-Methyl-Nitroisochinolon.

Die Einwirkung von Alkalien auf die Lösung des Nitroisochinolinjodmethylats ist mit interessanten Erscheinungen verknüpft, welche in mancher Hinsicht sich von denjenigen unterscheiden, die man unter denselben Umständen beim Nitrochinolinjodmethylat und beim Nitrobromchinolinjodmethylat beobachten kann, und die bereits a. a. O. beschrieben worden sind.[2])

Bringt man in eine 1,3proc. Lösung des Jodmethylats einen Tropfen Natronlauge oder Ammoniak, so entsteht sofort ein kirschrother Fleck, der beim Umschwenken der ganzen Flüssigkeit eine rothe Färbung mittheilt, worauf beim isomeren

[1]) Ber. **20**, 2009.
[2]) Dies. Journ. [2] **45**, 175, 176, 180.

Chinolinderivat unter diesen Umständen ein gelber Niederschlag entsteht und die rothen Färbungen blos in Gegenwart von überschüssigem Alkali, nie in Gegenwart von unzerlegtem Jodmethylat bestehen können.

Ueberschichtet man nun mit Aether oder Benzol und schüttelt stark um, so schlägt die Farbe des Ganzen in Gelb um und, nachdem sich der Aether an der Oberfläche gesammelt hat, sieht man, dass die wässerige Flüssigkeit beinahe farblos geworden ist, das kohlenstoffhaltige Lösungsmittel dagegen hochgelb gefärbt ist. Der nächste Tropfen Alkali bringt wiederum die rothe Färbung hervor, die beim Umschütteln verschwindet, indem der Aether entfärbend wirkt, und so lässt sich schliesslich das gesammte Jodmethylat zersetzen, was daran erkannt werden kann, dass der weitere Zusatz von Alkalien keine Farbenveränderung bewirkt. Die gelbe ätherische Lösung hinterlässt kein Verdunsten ein Oel, welches sich in Wasser farblos löst; in dieser Lösung aber bringt Natronlauge wiederum eine intensiv rothe Farbe (die Färbungen übertreffen an Intensität bei weitem die in der Chinolinreihe beobachteten), hervor. Diese rothe Lösung lässt sich wiederum durch Aether entfärben und so der ganze Process mehrere Male wiederholen. In der Chinolinreihe sind die vermittels der rothen Lösung aus dem Aether extrahirten Basen in Alkalien nicht mehr löslich. Noch eine Eigenthümlichkeit sei hier angeführt. Die ätherische Lösung wird abgehoben, durch ein trockenes Filter filtrirt, mit reinem Wasser versetzt, durchgeschüttelt — das Wasser färbt sich nicht — es wird Natronlauge hinzugebracht, das Wasser färbt sich nun roth und nach abermaligem Durchschütteln entfärbt es sich wiederum.

Die rothen Lösungen und die ätherischen Lösungen geben stets mit Säuren die Ammoniumsalze. Erwärmen der rothen Lösungen bewirkt Schwarzfärbung der Flüssigkeit, indem die Basen eine tiefergehende Zersetzung erleiden.

An der Luft scheiden sich aus der rothen Lösung allmählich braune Massen aus, die Methylnitrochinolon enthalten. Momentan wird die Oxydation unter Entfärbung durch Ferricyankalium bewirkt. Dieses Verhalten erlaubt es, die Titration in bequemerer Weise auszuführen, als das beim Nitrochinolinjodmethylat möglich war. Denn während man beim letzteren

erwärmen musste, um die Abwesenheit des Oxydationsmittels durch die Zersetzungsprodukte der rothen Lösung, die der Flüssigkeit eine schwarzbraune Färbung verleihen, dem Auge vorzuführen, da die rothe Färbung für sich zu schwach war, um wahrgenommen zu werden, kann beim Nitroisochinolinjodmethylat die bei weitem intensivere rothe Färbung selbst als Indicator benutzt werden, und die Titration gestaltet sich in der Kälte folgendermassen: In eine alkalische Ferricyankaliumlösung ($^1/_{20}$ Normal) wird $^1/_{20}$ Normaljodmethylatlösung hinzutitrirt; solange noch Oxydationsmittel vorhanden ist, bleibt die Flüssigkeit hellgelb durch das sich krystallinisch ausscheidende Nitromethylisochinolon gefärbt; ist aber alles Ferricyankalium reducirt, so bringt das Jodmethylat sofort eine rothe Färbung hervor, und die Titration wird unterbrochen.

Sechs Versuche zeigten, dass die Oxydation genau in derselben Weise verläuft, wie bei allen bis jetzt untersuchten Jodmethylaten.

Nr. der Vers.	a	b	$\frac{b \cdot 100}{a}$
I	6,25	6,17	99,7
II	4,99	5,05	101,2
III	5,02	5,04	100,4
IV	4,64	4,73	100,9
V	4,85	4,90	101,0
VI	5,00	4,95	99,0
Mittel	5,14	5,12	100,5

Dieses Jodmethylat ist schon einige Male (siehe oben) zum Zurücktitriren benutzt worden; es wurden dort immer 0,5 Ccm. auf Rechnung der hervorgebrachten rothen Färbung von den gefundenen Zahlen abgezogen. Noch einen Vortheil bietet dieser Körper bei der Titration, man kann nämlich die rothe Lösung wieder mit Ferricyankalium zurücktitriren, während das beim Chinolinisomeren nicht möglich ist.

Das entstehende Methylnitroisochinolon ist ein gelber Körper, der aus Wasser, in dem er in der Siedehitze im Verhältniss von etwa 1:400 löslich ist, in äusserst feinen Nadeln, die die ganze Flüssigkeit erfüllen, krystallisirt; auf der Saugplatte schrumpfen sie zu einem glänzenden, canariengelben Filze zusammen. Sie scheinen Krystallwasser zu enthalten, denn im

Exsiccator verlieren sie an Gewicht und nehmen ein verwittertes Ansehen an. Zur Analyse wurde ein bis zum constanten Gewichte getrocknetes Präparat angewandt.

0,2248 Grm. gaben 0,0845 Grm. H_2O und 0,4865 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)ON(CH_3)$:
C	58,29	58,82 %
H	4,16	3,92 „ .

In Aether, Benzol und Alkohol ist das Nitromethylisochinolon leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in gelben Nadeln, welche um 120° unscharf schmelzen. Unter kochendem Wasser schmilzt es zu einem Oele. Sein Geschmack ist bitter, und der Geruch, welcher beim Erwärmen hervortritt, angenehm. Es sublimirt unter geringer Zersetzung in gelben Blättchen. In concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung und $PtCl_4$ erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag vom Schmelzp. 165°—170° (unter Zersetzung). Doch färbt sich das Platinat schon bei 110° dunkler.

Es sind in letzter Zeit mehrfach Versuche gemacht worden, aus dem Verhalten der Halogenalkylate der Chinabasen auf die Natur des zweiten, im unbekannten Reste dieser Alkaloide enthaltenen Stickstoffatoms Schlüsse zu ziehen. Die einfache Betrachtung der procentischen Zusammensetzung dieses Restes zeigt, dass darin weder Chinolin noch Isochinolin als solche enthalten sein können. Nun wissen wir über das Verhalten bei der Methylirung der im Benzolkerne hydrirten Chinolin- und Isochinolinderivate so gut wie gar nichts, und es lässt sich nur vom allgemeinen Standpunkte aus und vermuthungsweise aussprechen, dass solche Verbindungen sich ähnlich den substituirten Pyridinderivate verhalten werden. Was wir über das Verhalten von Tetrahydrochinolin und Tetrahydrooxychinolin, Tetra- und Dihydroisochinoliniderivaten, und über die Hydrobasen aus Indol wissen, zeigt zur Genüge, dass sich Hydroderivate wesentlich anders als die ihnen zu Grunde liegenden aromatischen Basen verhalten können, und desshalb Analogieschlüsse nicht zulässig sind.

Die Oxydation der Ammoniumsalze zu α-Ketoverbindungen, welche den Gegenstand dieser Studien bildete, beschränkt sich nicht auf die aromatischen Stickstoff im Sechsring haltenden Basen, sondern dehnt sich, wie das Verhalten des Cotarnins

und Hydrastinins zeigt, auch auf gewisse Dihydroderivate aus. So ist zu erwarten, dass das β-γ-Dihydrochinolinjodmethylat (welches wohl durch vorsichtige Oxydation in saurer Lösung aus dem Tetrahydrochinolinjodmethylat zu erhalten sein wird) ein Ketoderivat liefern wird. Die am Stickstoff substituirten Hydrobasen geben ziemlich allgemein, wie aus Versuchen von Roser, Freund, Bamberger und Reissert zu ersehen ist, α-Ketoverbindungen, indem wohl zuerst die Oxyhydrobasen entstehen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Markownikoff, der mir bei der Ausführung dieser Arbeit mit liebenswürdigem Entgegenkommen die Benutzung der Hilfsquellen seines Instituts gestattete, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIV. Ueber Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene;

von

Karl Elbs.

Auf Grund der vor einigen Jahren gemachten Beobachtung, dass Diphenyltrichloräthan bei der Reduction im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CH.CCl_3 + 2H_2 = 3HCl + C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$$

Stilben liefert,[1]) entstand die Aufgabe, zu untersuchen, wie weit diese eigenthümliche, unter 100° verlaufende Umlagerung sich verallgemeinern lasse. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche erscheinen jetzt genügend zahlreich, um die Regel aufzustellen:

Körper von der Formel $\left.\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\right\rangle CH.CCl_3$, wobei unter X ein Rest eines beliebigen aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Phenols oder eines Phenetols zu

[1]) Elbs u. Förster, dies. Journ. [2] 39, 298.

verstehen ist, verwandeln sich beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in solche von der Structur X.CH=CH.X; aus asymmetrischen Trichloräthanen werden symmetrische Aethylene, Stilbene.

Die Reduction des Diphenyltrichloräthans und seiner Homologen geschieht in folgender Weise: das Ausgangsmaterial wird in einem Kolben auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung ausreichenden Menge Alkohol erwärmt unter zeitweiliger Zugabe von etwas Zinkstaub und von einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks; ein anfänglicher Zusatz einer kleinen Menge von Kupferoxydammoniak beschleunigt die Reaction beträchtlich. Das Ende der Umsetzung giebt sich durch kein Anzeichen zu erkennen, doch genügen 15—20 Stunden bei Verwendung von 50—100 Grm. Substanz; die in diesem Falle erforderliche Menge Zinkstaub beläuft sich auf 60—120 Grm. Während der ganzen Zeit muss das schwach siedende Gemisch häufig durchgeschüttelt werden, und zweckmässig verbindet man den Kolben mit 2 U-Röhren, welche zur Verdichtung des abdestillirenden Alkohols und gleichzeitig zur Absorption des entweichenden Ammoniaks dienen; ihr Inhalt wird abwechselnd wieder in den Kolben zurückgegossen.

Ganz ebenso wie die Diphenyltrichloräthane werden die entsprechenden Phenoläther reducirt; bei den Phenolen dagegen unterbleibt der Zusatz von Ammoniak.

Handelt es sich um sehr schwerlösliche Substanzen, beispielsweise Dinaphtyltrichloräthan, Diäthoxydinaphtyltrichloräthan u. s. w., so müssten unbequem grosse Alkoholmengen verwendet werden, um völlige Lösung zu erzielen; man reicht mit viel weniger Alkohol aus, wenn man die feingepulverten Substanzen zuerst mit Zinkstaub zu einem unfühlbaren Pulver zusammenreibt und dann mit Alkohol gleichmässig anrührt. Andere Lösungsmittel als Weingeist sind ungeeignet.

I. Stilben aus Diphenyltrichloräthan.

Die Reduktionsversuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn Förster ausgeführt; den hierüber schon früher gemachten Mittheilungen[1]) bleibt hinzuzufügen, dass das Verfahren sich

[1]) K. Elbs u. H. Förster, dies. Journ. [2] 39, 298.

wenig zur Darstellung von Stilben eignet, weil die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoffe nur mässig und die Trennung vom gleichzeitig entstehenden a-Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH.CH_3$ langwierig ist.

II. p-Dimethylstilben: $\underset{(4)}{CH_3}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH}=\underset{(1)}{CH}.C_6H_4.\underset{(4)}{CH_3}$

aus p-Ditolyltrichloräthan: $(\underset{(4)}{CH_3}.C_6H_4)_2\underset{(1)}{CH}.CCl_3$.

In Folge der geringen Löslichkeit des p-Dimethylstilbens lässt es sich ziemlich leicht durch Auskochen des Rohproduktes mit geringen Mengen Alkohol von den gleichzeitig bei der Reduktion entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffen befreien; einmalige Krystallisation aus Alkohol liefert die Substanz rein in grossen, sehr dünnen Blättern, deren Schmelzp. bei 177° und deren Siedep. bei 304°—305° liegt. Die Ausbeute beträgt kaum 20% der berechneten Menge.

III. m-Tetramethylstilben:

$(\underset{(2.4)}{CH_3})_2C_6H_3.\underset{(1)}{CH}=\underset{(1)}{CH}.C_6H_3(\underset{(2.4)}{CH_3})_2$

aus m-Dixylyltrichloräthan: $[\underset{(2.4)}{(CH_3)_2}C_6H_3]_2\underset{(1)}{CH}.CCl_3$.

Das Reduktionsprodukt des m-Dixylyltrichloräthans wurde destillirt, und die Fractionen 290°—300°, 300°—325°, 325° bis 340°, 340°—360° aufgefangen; die oberhalb 325° siedenden Destillate erstarrten beim Erkalten krystallinisch und lieferten, mit Petroläther gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, das schon von Hepp[1]) auf anderm Wege dargestellte m-Tetramethylstilben vom Schmelzp. 105°. Der feste Kohlenwasserstoff fluorescirt sehr schwach, seine alkoholische Lösung kräftig violett. Mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol erhält man ein in blutrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat, welches bei 101° unzersetzt schmilzt, in benzolischer und alkoholischer Pikrinsäure ziemlich schwer löslich ist, und durch reines Benzol oder reinen Alkohol rasch in seine beiden Bestandtheile gespalten wird. Es ist nicht leicht von anhängender Pikrinsäure zu befreien und wurde darum nicht analysirt. Auf dem Umwege über das Pikrat

[1]) Hepp, Ber. 7, 1416.

lässt sich aus den beim Erkalten flüssig bleibenden Reduktionsprodukten noch eine erhebliche Menge m-Tetramethylstilben gewinnen; doch ist im Ganzen die Ausbeute unbefriedigend.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Di-m-Xylyltrichloräthan entsteht durch Condensation von m-Xylol mit Chloralhydrat in Gegenwart von Schwefelsäure zu 60%—70% der berechneten Menge; das Rohprodukt krystallisirt aus Alkohol in weissen Körnern oder durchscheinenden Prismen, deren Schmelzp. bei 106° liegt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verwandelt es sich in das bei 112° schmelzende Di-m-Xylyldichloräthylen $[(CH_3)_2C_6H_3]_2C{=}CCl_2$ (2.4) (1).

IV. p-Tetramethylstilben:

$(CH_3)_2C_6H_3 . CH{=}CH . C_6H_3(CH_3)_2$ (2.5) (1) (1) (2.5) aus

Di-p-Xylyltrichloräthan $[(CH_3)_2C_6H_3]_2CH . CCl_3$ (2.5) (1).

Die Condensation von p-Xylol mit Chloralhydrat verläuft ziemlich glatt. Das Produkt krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelp. 87°.

Der Gehalt an Chlor wurde zu 30,8% bestimmt, während sich für Dixylyltrichloräthan $C_{18}H_{19}Cl_3$ 31,2% berechnen.

Di-p-Xylyldichloräthylen $[(CH_3)_2C_6H_3]_2C{=}CCl_2$ (2.5) (1), aus dem Trichloräthan durch Kochen mit alkoholischem Kali hergestellt, krystallisirt aus Alkohol in bei 93° schmelzenden Nadeln.

Der Chlorgehalt wurde zu 23,3% gefunden; die Formel $C_{18}H_{18}Cl_2$ verlangt 23,3% Cl.

Bei der Reduktion liefert das Trichloräthan das gleichfalls früher von Hepp[1]) auf andere Weise (durch Destillation des Di-p-Xylylmonochloräthans) gewonnene p-Tetramethylstilben. Dasselbe krystallisirt aus seiner violett fluorescirenden alkoholischen Lösung in Blättchen, welche schwach fluoresciren und bei 157° schmelzen. Die Ausbeute ist mässig.

[1]) Ber. 7, 1416.

V. Hexamethylstilben: $(CH_3)_3C_6H_2.CH=CH.C_6H_2(CH_3)_3$ aus Dipseudocumyltrichloräthan: $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CH.CCl_3$.[1])

Behufs Darstellung von Dipseudocumyltrichloräthan versetzt man ein Gemisch von 250 Grm. Pseudocumol und 170 Grm. Chloralhydrat mit 600—800 Ccm. concentrirter Schwefelsäure; dabei muss beständig geschüttelt und die Schwefelsäure in kleinen Antheilen so allmählich eingetragen werden, dass die Mischung sich niemals über 60° erwärmt; das Condensationsprodukt ballt sich schliesslich zu einer zähen Harzmasse zusammen, welche man von der Schwefelsäure trennt, nochmals zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gründlich auswäscht und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gewinnt man 170—180 Grm. reines Dipseudocumyltrichloräthan; zuletzt scheiden die alkoholischen Mutterlaugen nur noch ölige Gemische aus, deren Weiterverarbeitung sich nicht lohnt.

Das Dipseudocumyltrichloräthan krystallisirt in farblosen Prismen, welche sich in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton leicht lösen und bei 143° schmelzen.

Für $C_{20}H_{23}Cl_3$ berechnen sich 28,9% Cl; eine Chlorbestimmung ergab 29,1% Cl.

Im Hinblick auf die allgemeinen Orientirungsregeln für Benzolsubstitutionsprodukte und auf die Thatsache, dass den Kondensationsprodukten des Chlorals mit Toluol und m-Xylol die Formeln:

$$[\underset{(4)}{CH_3}.C_6H_4]_2\underset{(1)}{CH}.CCl_3 \text{ und } [\underset{(2.4)}{(CH_3)_2}C_6H_3]_2\underset{(1)}{CH}.CCl_3$$

zukommen, darf man wohl auch ohne directen Stellungsnachweis dem Dipseudocumyltrichloräthan die Formel:

$$[\underset{(2.4.5)}{(CH_3)_3}C_6H_2]_2\underset{(1)}{CH}.CCl_3$$

zuschreiben.

Alkoholisches Kali verwandelt beim Kochen das Dipseudocumyltrichloräthan in Dipseudocumyldichloräthylen:

$$[\underset{(2.4.5)}{(CH_3)_3}C_6H_2]_2\underset{(1)}{C}=CCl_2.$$

[1]) Die Untersuchung des Hexamethylstilbens wurde in Gemeinschaft mit Hrn. C. Zerbe ausgeführt.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in sehr gut ausgebildeten, farblosen Prismen, schmilzt bei 118° und löst sich in Alkohol mässig, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht.

Der gefundene Chlorgehalt — 21,2 % — stimmt gut mit dem für die Formel $C_{20}H_{22}Cl_2$ berechneten — 21,3 % — überein.

Trägt man gepulvertes Dipseudocumyldichloräthylen bei Zimmerwärme in rauchende Schwefelsäure von etwa 20 % Anhydridgehalt langsam ein, solange noch Lösung erfolgt und versetzt nach mehrstündigem Stehen die klare violette Mischung mit nicht allzu viel Eis, so scheidet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von Dipseudocumyldichloräthylendisulfonsäure aus. Man lässt die Schwefelsäure abtropfen, nimmt den Niederschlag in Wasser auf und gewinnt durch Kochen mit Baryumcarbonat das zur Reinigung geeignete Baryumsalz. Dipseudocumyldichloräthylendisulfonsaures Baryum:

$$Cl_2C=C\begin{cases}C_6H(CH_3)_3-SO_3\\ C_6H(CH_3)_3-SO_3\end{cases}Ba$$

ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in weissen Blättchen, welche wasserhaltig sind. Da das Salz hygroskopisch ist und zudem nur schwer sein Wasser vollständig abgiebt, erscheint durch die nachstehende Krystallwasserbestimmung die Zusammensetzung

$$C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6Ba + 4^1/_2H_2O$$

nicht ganz sicher gestellt.

Es berechnen sich für:

$$C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_3Ba + \begin{cases}4H_2O & 10{,}28\,\%\ H_2O\\ 4^1/_2H_2O & 11{,}42\,\%\ H_2O\\ 5H_2O & 12{,}53\,\%\ H_2O.\end{cases}$$

Der Gewichtsverlust des Salzes nach mehrstündigem Trocknen bei 130° betrug 11,15 %.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	I.	II.	III.
S	10,0	10,1 %	—
Cl	—	10,9 „	—
Ba	—	—	21,6 %.

Berechnet für $C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6Ba$:

S	10,1 %
Cl	11,3 „
Ba	21,8 „.

Durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure zur wässrigen Lösung des Baryumsalzes und Eindunsten erhält

man die freie Sulfonsäure in weissen Nadeln, welche hygroskopisch sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in mässig verdünnter Schwefelsäure schwer lösen.

Dipseudocumyldichloräthylendisulfonsaures Natrium, Ammonium, Magnesium, Nickel und Kupfer, gewonnen durch Neutralisation der freien Säure mit den betreffenden Carbonaten, sind sämmtlich in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Das Kaliumsalz bildet weisse Nadeln, das Nickelsalz eine hellgrüne, das Kupfersalz eine blaugrüne krystallinische Masse. Ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit ist das Magnesiumsalz, welches sich beim freiwilligen Verdunsten in grossen, wasserhellen, würfelähnlichen Krystallen von der Zusammensetzung:

$$Cl_2C=C\begin{matrix}C_6H(CH_3)_3-SO_3\\C_6H(CH_3)_3-SO_3\end{matrix}Mg + 6H_2O$$

abscheidet.

	Berechnet	Gewichtsverlust des Salzes
	für $C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6Mg+6H_2O$:	beim Trocknen bei 120°:
H_2O	17,3 %	17,3 %.
	für $C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6Mg$:	Im wasserfreien Salze gefunden:
Mg	4,7 %	4,5 %.

In schwach alkalischer Lösung wird die Sulfonsäure durch Kaliumpermanganat bei gelindem Erwärmen leicht oxydirt bis zu dem Punkte, wo auf ein Molekül der Säure zwei Atome Sauerstoff in Reaction getreten sind; von da ab geht die Oxydation nur schwierig weiter. Es hat sich dann eine chlorfreie Sulfonsäure gebildet und es lässt sich aus der Analyse des Baryumsalzes schliessen, dass eine Dipseudocumylketondisulfonsäure nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$Cl_2C=C\begin{matrix}C_6H(CH_3)_3-SO_3H\\C_6H(CH_3)_3-SO_3H\end{matrix} + O_2 + H_2O = 2HCl + CO_2 + OC\begin{matrix}C_6H(CH_3)_3-SO_3H\\C_6H(CH_3)_3-SO_3H\end{matrix}.$$

Eine eingehendere Untersuchung unterblieb, weil ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend. Nach einem umständlichen Reinigungsverfahren wurde ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig lösliches, sehr hygroskopisches, in

weissen Blättchen krystallisirendes Baryumsalz gewonnen, welches bis zu constantem Gewichte bei 120° getrocknet, bei der Analyse folgende Werthe gab:

	Gefunden:	Berechnet für dipseudocumylketondisulfonsaures Baryum $C_{19}H_{20}S_2O_7Ba$:
Ba	24,5 %	24,4 %
S	10,7 „	11,4 „ .

Behufs Gewinnung des Hexamethylstilbens:

$$(\underset{(2.4.5)}{CH_3})_3C_6H_2 . \underset{(1)}{CH}=\underset{(1)}{CH} . C_6H_2(\underset{(2.4.5)}{CH_3})_3$$

aus dem Dipseudocumyltrichloräthan destillirt man nach erfolgter Reduction den grössten Theil des Alkohols ab, spült den Kolbeninhalt mit siedendem Weingeist auf ein Filter und kocht den Filterrückstand mehrmals mit kleinen Mengen Benzol aus. Die vereinigten Auszüge hinterlassen bei freiwilliger Verdunstung eine Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol das reine Hexamethylstilben liefert. Das ursprüngliche alkoholische Filtrat enthält neben geringen Mengen Hexamethylstilben die Nebenprodukte der Reduktion und zwar hauptsächlich

a-Dipseudocumyläthan: $[\underset{(2.4.5)}{(CH_3)_3}C_6H_2]_2\underset{(1)}{CH} . CH_3$,

welches man durch umständliche fractionirte Krystallisation aus Alkohol rein erhalten kann. Am besten überlässt man das Filtrat der Verdunstung, solange sich noch krystallinische Produkte abscheiden, kocht diese dann mit Petroläther aus, wobei Hexamethylstilben und anorganische Verunreinigungen zurückbleiben, während die übrigen Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen. Dem Rückstand entzieht mun mittels Benzol das Stilben; aus dem Petroläther setzen sich nach längerem Stehen farblose Krusten von unreinem Dipseudocumyläthan ab. Im Ganzen erhält man 40 %—50 % der berechneten Menge an Hexamethylstilben und es kann also das Dipseudocumyltrichloräthan als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs empfohlen werden.

Hexamethylstilben ist in Alkohol schwer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ziemlich leicht, in Petroläther fast gar nicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln oder in flachen Prismen, deren Schmelzp.

bei 161° liegt. In festem Zustande und in Lösung zeigt es violette Fluorescenz.

In Alkohol gelöste Pikrinsäure bildet mit Hexamethylstilben eine braunrothe, in schwerlöslichen Nadeln sich ausscheidende Verbindung, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersucht wurde. Grösseres Interesse besitzt eine leicht zu erhaltende Verbindung, die sich aus 1 Mol. Stilben, 1 Mol. Benzol und 2 Mol. Pikrinsäure aufbaut. Eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Benzol wird zum Sieden erhitzt und so viel Hexamethylstilben eingetragen, als sich leicht auflöst; beim Erkalten bilden sich reichlich Krystalle, welche in Form, Grösse uud Farbe den gewöhnlichen böhmischen Granaten ähneln, bei 123° schmelzen und aus pikrinsäurehaltigem Benzol umkrystallisirt werden können. Beim Aufbewahren verwittern die Krystalle, zerbröckeln und verwandeln sich schliesslich in ein grobes, grauschwarzes Pulver, ein Gemisch aus Pikrinsäure, Hexamethylstilben und Hexamethylstilbenpikrinsäure, während das Benzol völlig verflüchtigt ist. Durch Kochen mit einer Mischung aus Alkohol und wässrigem Ammoniak wird die Verbindung leicht zersetzt und liefert reines, bei 161° sehmelzendes Hexamethylstilben; sie eignet sich sehr gut zum Nachweis kleiner Mengen, sowie zur Reinigung dieses Kohlenwasserstoffs. Der Analyse zufolge hat die Substanz die Zusammensetzung:

$$(CH_3)_3C_6H_2 . CH{=}CH . C_6H_2(CH_3)_3 + C_6H_6 + 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

	Berechnet für $C_{20}H_{24} + C_6H_6 + 2\,C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
Hexamethylstilben:	33,0	33,6 %
Benzol:	9,8	9,9 „
Pikrinsäure:	57,2	57,7 „.

Die Addition von Brom verläuft beim Hexamethylstilben nicht so glatt, wie beim einfachen Stilben; stets erfolgt neben der Addition in erhöhtem Maasse Substitution und die Menge der Nebenprodukte wird noch dadurch erhöht, dass der abgespaltene Bromwasserstoff zum Theil nicht entweicht, sondern sich an Hexamethylstilben anlagert. Zweckmässig tropft man zu einer mit Wasser gekühlten und von der Sonne beschienenen Lösung von 11 Grm. Hexamethylstilben in Schwefelkohlenstoff unter beständigem Schütteln eine Lösung von 2 Ccm. Brom

in 20 Ccm. Schwefelkohlestoff. Nach einigen Minuten treibt man auf die Oberfläche der Flüssigkeit einen kräftigen Luftstrom, bis nur noch ein trockener, krystallinischer Rückstand vorhanden ist; dieser wird zweimal mit wenig Aceton ausgekocht, dann in Chloroform aufgenommen und daraus mehrfach umkrystallisirt. So erhält man in mässiger Ausbeute perlmutterglänzenden, farblose Blättchen, welche nach Ausweis der Analyse aus reinem Hexamethylstilbenbromid:

$$(CH_3)_3C_6H_2 . CHBr—CHBr . C_6H_2(CH_3)_3$$
$$(2.4.5) \quad (1) \quad (1) \quad (2.4.5)$$

bestehen.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}Br_2$:	Gefunden:
Br	37,7	37,7 %.

Der Körper löst sich in Alkohol sehr schwer, leichter in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; er schmilzt zwischen 238°—243° unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

In das zur Auskochung des Rohproduktes angewandte Aceton geht neben etwas Stilbenbromid und anderen Substanzen hauptsächlich ein Körper über, welcher auch in Alkohol leicht löslich ist und bei 177° schmilzt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{23}Br$:
Br	22,9	23,2 %.

Dies Ergebniss der Analyse und die Bildungsweise gestatten den Schluss, dass hier das Additionsprodukt von Bromwasserstoff an Hexamethylstilben, also das ω-Brom-s-Dipseudocumyläthan: $(CH_3)_3C_6H_2 . CH_2 . CHBr . C_6H_2(CH_3)_3$ vorliegt.

Die vom Hexamethylstilbenbromid abfiltrirten Chloroform-Mutterlaugen enthalten ein Gemisch von Bromsubstitutionsprodukten, wovon nur eines in annähernd reinem Zustande gewonnen werden konnte, als farbloses, gegen 240° schmelzendes, in Alkohol sehr schwer lösliches Krystallpulver.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{23}Br_3$:
Br	49,1	47,7 %.

Hiernach besteht die Substanz aus Bromhexamethylstilbenbromid: $(CH_3)_3C_6HBr . CHBr—CHBr . C_6H_2(CH_3)_3$, etwas verunreinigt mit höher gebromten Körpern.

Stilbenbromid verwandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Tolan nach der Gleichung:

$C_6H_5 . CHBr—CHBr . C_6H_5 + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + C_6H_5 . C{\equiv}C . C_6H_5$;

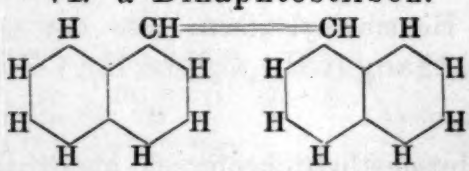
anolog entsteht aus p-Dimethylstilbenbromid Dimethyltolan[1]); beim Hexamethylstilbenbromid jedoch hört die Analogie auf; man erhält kein Hexamethyltolan, sondern Hexamethylstilben, welches mit geringen Mengen anderer Stoffe, worunter sich auch Spuren des erwarteten Tolans befinden mögen, verunreinigt ist. Es wird also durch das alkoholische Kali eine reducirende Wirkung ausgeübt.

Wie oben bereits erwähnt, treten bei der Reduction des Dipseudocumyltrichloräthans neben Hexamethylstilben leichter lösliche und niedriger schmelzende Kohlenwasserstoffe auf; durch häufige Krystallisation aus Alkohol und aus Petroläther wurde eine Fraction gewonnen, welche zwar noch nicht völlig rein war, da ihr Schmelzpunkt zwischen 117° und 120° schwankte, aber bei der Analyse auf ein Dipseudocumyläthan annähernd stimmende Werthe lieferte.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}$:	Gefunden:
C	90,2	89,1 %
H	9,8	10,1 „

Der Analogie nach besteht die Substanz aus nicht ganz reinem a-Dipseudocumyläthan: $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CH . CH_3$.

VI. α-Dinaphtostilben:



aus Di-α-Naphtyltrichloräthan: $\begin{matrix} C_{10}H_7-\alpha \\ C_{10}H_7-\alpha \end{matrix}\!\!>\!CH . CCl_3$.[2])

Die Kondensation von Chloral mit Naphtalin ist schon von Grabowski (Ber. 11, 298) ausgeführt und dabei festgestellt worden, dass zwei isomere Dinaphtyltrichloräthane entstehen, wovon das eine, α-Produkt genannte, leicht löslich in Alkohol ist und in geringer Menge auftritt, das andere, β-Produkt genannte, sich in Alkohol nur spurenweise löst und als

[1]) Goldschmidt, Hepp, Ber. 6, 1505.

[2]) Die Untersuchungen über α-Dinaphtostilben wurden grösstentheils in Gemeinschaft mit Hrn. K. Diery ausgeführt.

Hauptprodukt erscheint. Wenn in Folgendem ein von der Grabowski'schen Vorschrift etwas abweichendes Darstellungsverfahren mitgetheilt wird, so geschieht dies nur, weil es bequemer ist für den Fall, dass man eine grössere Menge des schwer löslichen Dinaphtyltrichloräthans rasch darstellen und das leicht lösliche Isomere nicht gewinnen will.

300 Grm. Chloralhydrat und 800 Grm. Naphtalin werden gepulvert, in einen weithalsigen, mindestens 4 Liter haltenden Rundkolben eingetragen, gut gemischt und mit 300—400 Grm. Chloroform übergossen. Durch Zusatz von 1 Liter rauchender Schwefelsäure von etwa 10 % Anhydridgehalt unter den oben bei der Darstellung des Dipseudocumyltrichloräthans erwähnten Vorsichtsmassregeln wird die Kondensation bewerkstelligt; zu bemerken ist, dass anfänglich auf den Schwefelsäurezusatz Abkühlung erfolgt, wodurch man sich aber nicht zum Eintragen grösserer Antheile verleiten lassen darf, weil sonst nach einiger Zeit eine rasche, nicht mehr zu hemmende und mit völliger Zerstörung des Produktes endende Erhitzung eintritt. Ist nach 2—3 Stunden die Reaction beendigt, so lässt man das violette, harzartig zähe Kondensationsprodukt sammt der Schwefelsäure in eine Schale fliessen, giebt vorsichtig Eis zu, giesst später die verdünnte Schwefelsäure ab und wäscht unter Durchkneten die Harzmasse mehrmals mit Wasser; darauf lässt man das Wasser abtropfen, übergiesst mit Alkohol, rührt so gut als möglich um, ersetzt den Alkohol durch frischen und lässt schliesslich die Masse mit Alkohol bedeckt einen Tag stehen. Dadurch wird anhaftende Schwefelsäure, Chloroform, unverändertes Chloral und Naphtalin fast ganz in Lösung gebracht und das Harz in krystallinischen Zustand übergeführt; nach dem Trocknen auf dem Dampfbade unter fortwährendem Umrühren bildet das Rohprodukt eine weisse, bröcklige, durch und durch krystallinische Masse, welche in nicht zu viel siedendem Xylol gelöst und rasch filtrirt wird. Beim Erkalten erhält man eine reichliche, körnige Krystallisation von reinem, bei 156° schmelzendem Dinaphtyltrichloräthan, welche man absaugt und mit Alkohol deckt. Auf Zusatz des Deck-Alkohols zur erwärmten Xylolmutterlauge bis zu beginnender Trübung erhält man eine zweite, gleichfalls reine Krystallisation, während die späteren nur gering an Menge und weniger rein sind, wie

der zu niedrige Schmelzpunkt beweist. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung des Di-α-Naphtyltrichloräthans in Aceton scheiden sich wasserhelle, stark glänzende und sehr gut ausgebildete Prismen ab, welche scharf bei 156° schmelzen und erst gegen 260° Salzsäure abzuspalten beginnen; eine Pikrinsäureverbindung ist nicht darstellbar. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 60%—70% der Theorie.

Wie später bewiesen wird, entsteht durch Reduction dieses Dinaphtyltrichloräthans das α-Dinaphtostilben, woraus mittelbar hervorgeht, dass die Naphtalinkerne in der α-Stellung an den fetten Rest $>CH.CCl_3$ gebunden sind. Von den beiden Isomeren, die Grabowski vorläufig durch die Bezeichnung α und β unterschied, ist also das bei 156° schmelzende und als Hauptprodukt auftretende, von ihm β-Derivat genannte, das α-Dinaphtyltrichloräthan, während dem leichter löslichen Nebenprodukte die β-Stellung zuzuschreiben wäre, wenn man nicht eine unsymmetrische Anlagerung der beiden Naphtalinkerne (α-β-) annehmen will.

Zur Reduction des feingepulverten α-Dinaphtyltrichloräthans ist auch in Anwesenheit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Alkoholmenge nur 15—18stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich; die Verarbeitung geschieht in der beim Hexamethylstilben angegebenen Weise, wird aber dadurch beträchtlich erschwert, dass aus der benzolischen Lösung sich Klumpen krystallisirter Substanz und Harz gleichzeitig abscheiden. Man giesst die Lösung ab, trennt mechanisch die krystallinischen Brocken von dem Harze, lässt die Mutterlauge weiter eindunsten, giesst von dem ausgeschiedenen Gemenge ab und wiederholt dies bis zu Ende.

Die krystallinischen Antheile werden durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig in schwer lösliches, bei 161° schmelzendes α-Dinaphtostilben und in leicht lösliches, bei 136° schmelzendes a-α-Dinaphtyläthan getrennt; die dabei abfallenden harzigen Rückstände werden mit den aus den benzolischen Lösungen erhaltenen Harzen vereinigt, mehrmals mit Alkohol ausgekocht und schliesslich das Ungelöste weggeworfen, die Lösung dagegen mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, worauf ein voluminöser, braunrother Niederschlag von fast reiner, leicht auf Dinaphtostilben zu verarbeitender α-Dinaphto-

stilben-Pikrinsäure sich abscheidet. Die Mutterlauge wird mit viel Wasser verdünnt, die harzige Fällung mit Wasser gewaschen und in siedendem Eisessig aufgenommen, wodurch man noch etwas a-α-Dinaphtyläthan gewinnt. Im Ganzen erhält man etwa 10 %—15 % der berechneten Menge an α-Dinaphtostilben und fast ebensoviel a-α-Dinaphtyläthan.

α-Dinaphtostilben löst sich in Alkohol schwer, leichter in Aether und Eisessig, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; es krystallisirt in gelblichen, bei 161° schmelzenden Blättchen und Schuppen mit Seidenglanz; in festem Zustande fluorescirt es kaum, stark violett dagegen in Lösung; die Sublimationsfähigkeit ist gering.

Die Elementaranalyse ergab:			Berechnet für $C_{22}H_{16}$:
	I.	II.	
C	94,1	94,4	94,3 %
H	6,1	6,0	5,7 „.

α-Dinaphtostilben bildet eine sehr beständige, braunrothe, bei 210° unzersetzt schmelzende Pikrinsäureverbindung. Alkoholische, ätherische oder benzolische Lösungen des Kohlenwasserstoffs färben sich auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort blutroth und scheiden, wenn sie nicht äusserst verdünnt sind, die Pikrinsäureverbindung als voluminösen, flockig krystallinischen Niederschlag aus. Derselbe lässt sich aus den genannten Lösungsmitteln, sofern sie etwas freie Pikrinsäure enthalten, umkrystallisiren, wobei man aus Benzol und Aether tief braunrothe Nadelbüschel, aus Alkohol sammetähnlich aussehende Krusten erhält. Unmittelbar nach ihrer Bildung ist die Verbindung leicht zersetzlich, nach dem Umkrystallisiren und Trocknen jedoch sehr widerstandsfähig und wird in der Kälte von wässrigem, ja sogar von alkoholischem Ammoniak nur sehr langsam angegriffen. Die Spaltung erzielt man am besten auf die Art, dass man das mit Benzol angefeuchtete Pikrat mit Alkohol erwärmt, wässriges Ammoniak und schliesslich viel Wasser zugiebt, wodurch Ammoniumpikrat in Lösung geht, während das α-Dinaptostilben sich zu Flocken zusammenballt, welche leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden können. Die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung entspricht der Formel: $C_{10}H_7 . CH{=}CH . C_{10}H_7 + 3C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}+3C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden: I.	II
Pikrinsäure	71,0	71,4	71,3 %.

Um den Stellungsnachweis für das Dinaphtostilben zu führen, wurden 2 Grm. davon in Eisessig gelöst, dazu 2 Grm. in Wasser gelöste Chromsäure gegeben und erwärmt. Bevor die Mischung ins Sieden kam, war die Oxydation vollendet und zwar ohne Abspaltung von Kohlensäure. Durch Wasserzusatz fiel ein Niederschlag aus, welcher nach längerem Stehen abfiltrirt und in Sodalösung aufgenommen wurde, wobei ein rothbrauner, erdiger Rückstand blieb. Die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällte Säure war noch braun gefärbt und wurde deshalb sublimirt, wobei die bekannten grossen, farblosen, bei 160° schmelzenden Krystallblätter der α-Naphtoësäure sich bildeten. Zur Bestätigung dieses Befundes wurde noch aus der weniger reinen Säure das in charakteristischen, schwer löslichen Nadeln krystallisirende α-naphtoësaure Calcium dargestellt; β-Naphtoësäure war nicht vorhanden. Hiermit ist nachgewiesen, dass das oxydirte Stilben α-Dinaphtostilben ist.

Die Addition von Brom an das α-Dinaphtostilben verläuft glatt. Man löst 10,5 Grm. Kohlenwasserstoff in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff auf und giebt im Sonnenschein 2 Ccm. Brom, mit 30 Ccm. Schwefelkohlenstoff verdünnt, zu. Plötzlich trübt sich die Flüssigkeit und lässt ein schweres Krystallpulver ausfallen, welches man nach einigen Minuten absaugt, mit Petroläther deckt und hierauf bei 100° trocknet. Das so gewonnene α-Dinaphtostilbenbromid: $C_{10}H_7$-α-CHBr-CHBr-α-$C_{10}H_7$ ist rein.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	36,4	36,4	36,3 %.

α-Dinaphtostilbenbromid krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 211° und löst sich in Petroläther und in Alkohol fast gar nicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Benzol leicht. Aus siedendem Aether oder Schwefelkohlenstoff lässt es sich bequem umkrystallisiren, aus Benzol dagegen scheidet es sich gewöhnlich als Firniss aus.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert es kein α-Dinaphtotolan, $C_{10}H_7$-α-C≡C-α-$C_{10}H_7$, sondern verwandelt

sich unter geringer Verharzung in α-Dinaphtostilben zurück. Auch bei der trockenen Destillation eines Gemisches aus Bromid und Natronkalk erhält man ausser etwas Harz und Naphtalin nur α-Dinaphtostilben.

Bei der Reduction des α-Dinaphtyltrichloräthans tritt neben dem α-Dinaphtostilben als normales Reactionsprodukt das a-α-Dinaphtyläthan, $\begin{matrix} C_{10}H_7\text{-}\alpha \\ C_{10}H_7\text{-}\alpha \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$ auf. Dieser Kohlenwasserstoff ist in den üblichen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich, als das Stilben, bildet unter keinen Umständen eine Pikrinsäureverbindung und krystallisirt in farblosen, bei 136° schmelzenden Blättchen, deren Lösungen violett fluoresciren. Zum Umkrystallisiren eignet sich Eisessig am besten.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}$:	Gefunden:
C	93,6	93,5 %
H	6,4	6,2 „ .

Wenn a-α-Dinaphtyläthan in Schwefelkohlenstofflösung bei Sonnenlicht bromirt wird, so entsteht selbst bei grossem Ueberschuss an Brom stets die nämliche Substanz als Hauptprodukt. Dieselbe scheidet sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung allmählich als schweres Krystallpulver aus, welches man absaugt und mit Petroläther deckt. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man farblose, am Lichte sich langsam grau färbende Nadeln. Der Körper ist ein Disubstitutionsprodukt.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	36,4	36,1	36,3 %.

Dieses Dibromdinaphtyläthan ist in den üblichen Lösungsmitteln durchweg schwer löslich und schmilzt bei 215°; weitere Versuche wurden damit nicht angestellt.

VII. p-Dioxystilben: $HO^{(4)}.C_6H_4.CH^{(1)}\!=\!CH^{(1)}.C_6H_4.OH^{(4)}$

aus Di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan: $\begin{matrix} HO^{(4)}.C_6H_4 \\ HO^{(4)}.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH^{(1)}.CCl_3$.

Ueber das p-Dioxystilben ist bereits vor 3 Jahren eine Mittheilung in diesem Journal erschienen[1]), es handelt sich

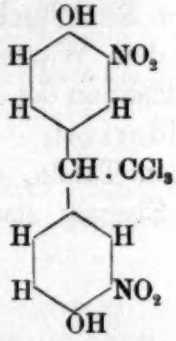
[1]) Elbs u. Hörmann, dies. Journ. 39, 498—502.

also nur noch um eine Vervollständigung der damals gemachten Angaben. Stellt man das Diphenoltrichloräthan nach der Vorschrift von Ter Meer, Ber. 7, 1201, dar, so erhält man zwar ein reines Produkt, aber in unbefriedigender Ausbeute. Für die Gewinnung grösserer Mengen empfiehlt sich folgendes Verfahren: In einem geräumigen Rundkolben kondensirt man ein Gemisch von 285 Grm. Phenol und 225 Grm. Chloralhydrat, mit 100 Grm. Eisessig verdünnt, durch Zusatz von 400—500 Ccm. reiner concentrirter Schwefelsäure unter den bekannten Vorsichtsmassregeln. Nach dem Eintragen von Eis und gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser wird das röthliche, harzige Kondensationsprodukt in einer Schale mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, nach einiger Zeit das Wasser abgegossen und erneut, bis schliesslich die ursprünglich klebrige, in der Wärme halbflüssige Masse gänzlich in ein hellrosa gefärbtes Krystallpulver zerfallen ist, welches man absaugt und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. So erhält man 420—440 Grm., entsprechend 92% — 96% der berechneten Menge eines zwischen 190° — 200° schmelzenden Diphenoltrichloräthans, welches für die meisten Zwecke genügend rein ist. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol gewinnt man daraus 370—380 Grm., also gegen 80% der Theorie, chemisch reine, in kurzen dicken Nadeln krystallisirte Substanz, welche bei 202° schmilzt und beim Liegen an Luft und Licht sich nicht mehr röthet.

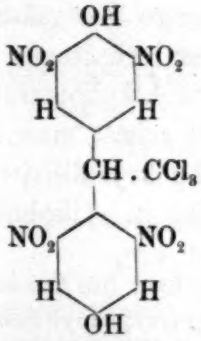
Die Verwendung reiner Schwefelsäure als Kondensationsmittel hat den Vortheil, dass ein sonst sehr lästiger, als Nebenprodukt auftretender rother Farbstoff sich nur in geringer Menge bildet.

Das nicht ganz reine, röthlich gefärbte Diphenoltrichloräthan entwickelt, besonders wenn es noch feucht ist, beim Erhitzen kurz vor dem Schmelzen Salzsäure unter Schwärzung und tiefgehender Zersetzung, eine Erscheinung, welche die reine Substanz nicht zeigt. Aehnlich verhält sich auch das Dinaphtyltrichloräthan, ferner die Diäthoxydinaphtyltrichloräthane und die Dinaphtoläthertrichloräthane, welche man ohne vorherige gründliche Auslaugung mit Wasser und Alkohol nicht einmal aus siedendem Xylol umkrystallisiren kann, da sie schon unter 140° sich zu zersetzen beginnen.

Das p-Dioxydiphenyltrichloräthan lässt sich leicht in ein Dinitroderivat und in ein Tetranitroderivat überführen. Auch ohne experimentellen Stellungsnachweis für die Nitrogruppen darf man wohl diesen Substanzen die beistehenden Strukturformeln zuschreiben:



Dinitrodiphenoltrichloräthan



Tetranitrodiphenoltrichloräthan.

100 Grm. Diphenoltrichloräthan werden in 50 Grm. kochendem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten unbekümmert um allenfalls ausgeschiedene Krystalle unter Eiskühlung sehr allmählich mit 200 Ccm. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5—1,52 versetzt. Nach 12—15 Stunden wird der reichliche gelbe Niederschlag über Glaswolle abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Xylol oder Eisessig umkrystallisirt; eine geringe Menge weniger reiner Substanz fällt durch Verdünnung mit Wasser aus dem Nitrirungsgemische aus und lässt sich durch zweimaliges Umkrystallisiren rein gewinnen; die Ausbeute beträgt im Ganzen etwa 85 Grm. an reinen Krystallen.

Das Dinitro-di-Oxyphenyl-Trichloräthan löst sich in Alkohol schwer, reichlicher in Benzol, Xylol und Eisessig, leicht in Aceton und Nitrobenzol; aus Xylol krystallisirt es in kleinen Tafeln, aus Eisessig in kurzen Prismen von gelber Farbe; bei 159° schmilzt es unter theilweiser Zersetzung. Die sauren Eigenschaften des Diphenoltrichloräthans sind durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen soweit verstärkt, dass der Dinitrokörper in der Siedehitze aus wässerigen Lösungen von Alkalicarbonaten die Kohlensäure austreibt. Von kochendem Wasser wird die Substanz nur spurenweise aufgenommen und nicht verändert; auf Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien tritt sofort Lösung ein, aber auch eine bei längerem

Kochen langsam fortschreitende Zersetzung unter Abspaltung von Halogenwasserstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_9N_2O_6Cl_3$:	Gefunden:
N	6,9	7,4 %.

Durch andauerndes Kochen des Dinitrokörpers mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, Eindampfen der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade unter wiederholtem Alkoholzusatz und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol erhält man ein Diacetylderivat.

Dasselbe krystallisirt in blassgelben Tafeln, schmilzt bei 197° und ist in Alkohol schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich.

	Berechnet für Diacetyl-dinitro-di-p-Oxyphenyltrichloräthan $\left[CH_3.COO\overset{(4)}{<}C_6H_3\overset{(3)}{<}NO_2\right]_2 CH.CCl_3$ (1):	Gefunden:
C	43,9	44,2 %
H	2,6	2,8 „.

Behufs weiterer Charakterisirung des Dinitrodiphenoltrichloräthans wurden einige Salze dargestellt.

Das Natriumsalz $CCl_3.CH<\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)ONa\\C_6H_3(NO_2)ONa\end{matrix} + 8H_2O$ gewinnt man durch sorgfältige Neutralisation des in kochendem Wasser aufgeschlämmten Nitrokörpers mit verdünnter Natronlauge. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in gelben Blättchen.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_2O_8Na_2+8H_2O$:	Gewichtsverlust beim Trocknen bei 110°—120° gefunden:
H_2O	24,1	23,7 %.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_2O_6Na_2$ (bei 120° getr.):	Gefunden:
Na	10,2	10,0 %.

Das auf gleiche Weise dargestellte Kaliumsalz ist schwerer löslich als das Natriumsalz und krystallisirt wasserfrei in orangegelben Blättern.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_2O_6K_2$:	Gefunden:
K	16,1	15,8 %.

Ebenso gewonnenes Ammoniumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt sehr gut in gelben, glänzenden Blättchen.

Chlorcalcium erzeugt in der Lösung des Natriumsalzes einen dicken, ockergelben Niederschlag, welcher in Wasser so gut wie unlöslich ist; das so erhaltene Calciumsalz entspricht der Formel $CCl_3.CH\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)O\\C_6H_3(NO_2)O\end{matrix}Ca + 3^1/_2 H_2O$ (in lufttrockenem Zustande).

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_2O_6Ca + 3^1/_2H_2O$:	Gewichtsverlust beim Trocknen bei 120°:
H_2O	12,4	12,1 %

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_2O_6Ca$ (bei 120° getrocknet):	Gefunden:
Ca	8,9	8,7 %.

Analog entsteht durch Chlorbaryum in der Lösung des Natriumsalzes ein hell zimmtfarbener, in Wasser kaum löslicher Niederschlag des Baryumsalzes. Sämmtliche Salze verpuffen bei starkem Erhitzen heftig und verändern schon beim Erhitzen auf 120° etwas ihre Farbe; die Alkalisalze sind nachher in Wasser nimmer klar löslich; Zusatz einiger Tropfen Lauge bewirkt jedoch vollständige Lösung. Durch starke Säuren entsteht eine gelbe, flockige oder sehr feinpulverige Fällung des freien Nitrophenols.

Um das Tetranitrodiphenoltrichloräthan darzustellen, löst man 20 Grm. des Dinitrokörpers unter guter Kühlung mit Wasser in 60—70 Ccm. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5—1,52 und trägt allmählich 20 Ccm. concentrirte Schwefelsäure ein. Nach 12stündigem Stehen giesst man die blutrothe Flüssigkeit sammt dem darin vorhandenen gelben Niederschlag in die 10fache Menge Eiswasser, decantirt nach dem Absetzen, saugt schliesslich die Fällung ab und wäscht sie mit Wasser aus; zur Reinigung krystallisirt man aus siedendem Eisessig oder Xylol um. Die Ausbeute ist gut.

Das Tetranitro-di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan

$$CCl_3\overset{(1)}{.}CH\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2OH\\{\scriptstyle(3.5)}\quad{\scriptstyle(4)}\\C_6H_2(NO_2)_2OH\\{\scriptstyle(3.5)}\end{matrix}$$

krystallisirt in schwefelgelben, breiten Nadeln, schmilzt bei 252° und verpufft bei stärkerem Erhitzen heftig. In Alkohol löst es sich schwer, wenig leichter in Eisessig und Xylol, leicht in Nitrobenzol. Von kochendem Wasser wird es nur in geringem

Betrage, aber immerhin reichlicher als der Dinitrokörper a genommen. Aus den Lösungen der kohlensauen Alkalien tre es schon in der Kälte die Kohlensäure aus.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_4O_{10}$:	Gefunden:
N	11,3	12,0 %.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte keine z Untersuchung geeignete Acetylverbindung des Tetranitrokörpe erhalten werden, sondern nur spröde, harzartige, nicht krystal sirbare Gemenge.

Eine Anzahl von Salzen dagegen sind sehr gut charakterisi

Das Natriumsalz $CCl_3.CH\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_2ONa\\C_6H_2(NO_2)_2ONa\end{cases} + 3^1/_3H$

entsteht durch Neutralisation des in kochendem Wasser a geschlämmten Nitrokörpers mit Sodalösung und scheidet si beim Erkalten in breiten, orangegelben Nadeln aus, welc in der Hitze leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schw löslich sind.

	Berechnet für $C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}Na_2+3^1/_2H_2O$:	Gewichtsverlust des Salzes beim Trocknen bei 120°:
H_2O	10,4	10,5 %.

Das auf gleichem Wege gewonnene Kaliumsalz krystal sirt in Nadeln, welche in heissem Wasser ziemlich schwer, kaltem fast gar nicht löslich sind, je nach der Grösse in d Färbung von orangegelb bis tiefroth schwanken und 2 Mol küle Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}K_2+2H_2O$:	Gewichtsverlust beim Trocknen bei 120°:
H_2O	5,9	5,6 %.

Aus einer heissgesättigten Lösung des Natriumsalzes fä Chlorcalcium einen gelben, krystallinischen, sehr schwer lö lichen Niederschlag des Calciumsalzes; dasselbe enth 5 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für $C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}Ca+5H_2O$:	Gewichtsverlust bei 120° gefunden:
H_2O	14,3	13,7 %.

Analog erhält man mit Chlorbaryum das Baryumsa in kleinen, rothgelben Nadeln, welche ebenfalls 5 Mol. Krysta wasser enthalten und in Wasser sehr schwer löslich sind.

	Berechnet für $C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}Ba+5H_2O$:	Gewichtsverlust bei 120° gefunden:
O	12,4	12,1 %.
	Berechnet für $C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}$:	Gefunden (in bei 120° getrockneter Substanz):
a	21,7	21,7 %.

Durch Fällung des Natriumsalzes mit einer ammoniakalischen Kupfervitriollösung und Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser erhält man ein hellgrünes, feinpulveriges Kupfersalz, welches in Wasser unlöslich ist und von wässrigem Ammoniak in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht mit gelber Farbe aufgenommen wird.

Durch Reduction des Dinitrodioxydiphenyltrichloräthans gewinnt man ohne besondere Schwierigkeit das Diamidodioxydiphenyltrichloräthan: $Cl_3C.\overset{(1)}{C}H\begin{cases}C_6H_3\underset{(4)}{(OH)}\underset{(2)}{NH_2}\\C_6H_3\underset{(4)}{(OH)}\underset{(2)}{NH_2}\end{cases}$.

10 Grm. Dinitrokörper werden mit 30 Grm. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 20 Grm. gekörntem Zinn und 35 Grm. rauchender Salzsäure versetzt. Unter anfänglich stürmischer Reaction färbt sich das Gemisch tief rothgelb; sobald es nur noch blassgelb erscheint, ist die Umsetzung zu Ende. Jetzt wird die Hauptmenge des Alkohols abgedampft, die Lösung vom rückständigen Zinn abgegossen und mit verdünntem Ammoniak schwach alkalisch gemacht; dem mit Wasser ausgewaschenen Niederschlage wird durch Aether das Amin entzogen, dann der Aether abgedampft, der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle mit 60procent. Alkohol ausgekocht und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch die Base sich in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet, welche sich leicht blassviolett färben.

Das Diamidodioxydiphenyltrichloräthan löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Petroläther, nur wenig in Wasser. Verdünnte Mineralsäuren, sowie verdünnte Kalilauge nehmen es sehr leicht auf, auch stark verdünntes Ammoniak löst es noch erheblich. Die meisten Salze sind sehr löslich in Wasser und verharzen rasch; Platinchlorid bewirkt nach einiger Zeit Schwärzung unter Abscheidung von metallischem Platin. In der sauren Lösung der Base erzeugt

Eisenchlorid eine wenig empfindliche, violette Farbenreaction. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2Cl_3$:
N	7,7	8,0 %.

Das p-Dioxystilben, $HO^{(4)}.C_6H_4.CH^{(1)}=CH^{(1)}.C_6H_4.OH^{(4)}$, gewinnt man durch zweitägiges Kochen der alkoholischen Lösung des Dioxydiphenyltrichloräthans mit Zinkstaub ohne Zusatz von Ammoniak in vorzüglicher Ausbeute. (Ueber den Nachweis der Structur des Dioxystilbens s. die oben genannte Mittheilung, dieses Journ. 39, 498; daselbst findet sich S. 502 in der Vorschrift zur Darstellung des Diamidostilbens eine durch einen Schreibfehler veranlasste Unrichtigkeit, welche bei dieser Gelegenheit verbessert werden möge. Es muss heissen: 10 Grm. p-Dinitrostilben werden mit 100 Grm. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und nach einiger Zeit die Hälfte der berechneten Menge Salzsäure (20 Grm. vom spec. Gew. 1,18) und Zinn (15 Grm.) eingetragen. Nach zweistündigem Kochen wird die andere Hälfte Salzsäure (20 Grm.) und Zinn (15 Grm.) zugesetzt u. s. w.)

VIII. Kondensation der Naphtole mit Chloral.

Wenn man ein Gemisch eines der beiden Naphtole und Chloralhydrat mit concentrirter Schwefelsäure kondensirt, so erhält man nicht das entsprechende Dinaphtoltrichloräthan, $Cl_3C.CH\langle^{C_{10}H_6OH}_{C_{10}H_6OH}$, sondern das Dinaphtylenoxydtrichloräthan, $Cl_3C.CH\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$; die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure geht also bei den Naphtolen weiter als beim einfachen Phenol und führt zu einer Verätherung der Phenolhydroxyle.

Di-β-Naphtylenoxydtrichloräthan:

$$Cl_3C.CH\langle^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O^{(\beta)}.$$

Ein Gemisch aus 90 Grm. Chloralhydrat, 150 Grm. β-Naphtol und 80 Ccm. Eisessig wird allmählich mit 350 Ccm. Schwefelsäurehydrat versetzt, wobei ohne Nachtheil die Wärme

bis auf 80° ansteigen darf. Wenn das Kondensationsprodukt sich zu festen Klumpen zusammengeballt hat, giesst man die ganze Masse in Eiswasser, wäscht möglichst gut mit Wasser aus, nachdem man die Klumpen zerdrückt hat, laugt dann die krümliche Masse zuerst mit kaltem, später mit heissem Alkohol aus und krystallisirt sie nach dem Trocknen aus siedendem Eisessig oder Xylol um. Die Ausbeute beträgt nur 14 %—16 % der berechneten Menge, da ein grosser Theil des β-Napthols sich der Kondensation entzieht.

β-Dinaphtylenoxydtrichloräthan löst sich schwer in Eisessig, sehr schwer in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Chloroform und Xylol. Am schönsten krystallisirt es beim langsamen Verdunsten aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in grossen, farblosen, sehr stark lichtbrechenden Prismen. Durch fractionirte Krystallisation wurde nachgewiesen, dass es einheitlich ist; Isomere bilden sich also entweder gar nicht oder in so geringer Menge, dass sie beim Auslaugen des Rohproduktes mit Alkohol entfernt werden. Die Verbindung schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 241°; von kochender Kalilauge wird sie langsam angegriffen, aber nicht gelöst; mit Pikrinsäure vereinigt sie sich nicht.

	Berechnet für $C_{22}H_{13}Cl_3O$:	Gefunden: I.	II.
C	66,1	66,2 %	—
H	3,3	3,9 „	—
Cl	26,7	—	26,5 %.

Oxydationsversuche lieferten aus dem Di-β-Naphtylenoxydtrichloräthan keine einfachen, leicht fassbaren Produkte.

Bei der Reduction war zu erwarten, dass die Verkettung der beiden Naphtalinkerne durch das Sauerstoffatom nicht gelöst würde und somit kein der Stilbenreihe angehöriger Körper, sondern einfach ein Aethylidendinaphtylenoxyd entstände:

$$Cl_3C.CH\begin{cases}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{cases}O + 6H = 3HCl + CH_3.CH\begin{cases}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{cases}O.$$

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; Di-β-Naphtylenoxydtrichloräthan, zwei Tage lang mit Alkohol und Zinkstaub gekocht, lieferte in guter Ausbeute das schon von Claisen [1]) dargestellte, bei 173° schmelzende Aethylidendi-β-

[1]) Claissen, Ann. Chem. 237, 270.

Naphtylenoxyd. Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde das Produkt durch Oxydation in das von Claus und Ruppel[1]) beschriebene Di-β-Naphtylenketonoxyd $CO\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$ übergeführt.

Das α-Naphtol verhält sich bei der Kondensation mit Chloral ganz analog, wie die β-Verbindung, und das Di-α-Naphtylenoxydtrichloräthan ist seinem Isomeren sehr ähnlich; am besten krystallisirt es aus siedendem Xylol in grossen, sehr gut ausgebildeten Prismen, welche bei 238° bis 239° nicht ganz unzersetzt schmelzen. Eine Chlorbestimmung ergab 26,4 % Cl, während sich für $C_{22}H_{13}Cl_3O$ 26,7 % Cl berechnen. Da die Substanz für die hier in Betracht kommende Frage der Stilbenbildung ohne Bedeutung ist, unterblieb eine eingehendere Untersuchung.

IX. Di-p-Methoxystilben:

$$\underset{(4)}{CH_3O}.C_6H_4.\underset{(1)}{CH}=\underset{(1)}{CH}.C_6H_4.\underset{(4)}{OCH_3}$$

aus Dianisyltrichloräthan: $Cl_3C.\underset{(1)}{CH}(C_6H_4.\underset{(4)}{OCH_3})_2$.

Ein Gemisch aus 100 Grm. Anisol, 90 Grm. Chloralhydrat und 100 Ccm. Eisessig wird durch Zusatz von 200 Ccm. concentrirter Schwefelsäure kondensirt und das Rohprodukt zunächst in bekannter Weise gereinigt, dann aus Aether-Alkohol umkrystallisirt, wodurch man dicke, durchsichtige, glasglänzende Prismen erhält, welche bei 92° schmelzen; die Ausbeute beträgt gegen 90 % der theoretischen Menge. In Alkohol ist das Dianisyltrichloräthan mässig, in Aether und den üblichen anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet für $(CH_3O.C_6H_4)_2CH.CCl_3$:	Gefunden:
Cl	30,8	30,4 %.

Durch 12stündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Dianisyltrichloräthans mit Zinkstaub und etwas Ammoniak erhält man etwa 20 % der berechneten Menge an Di-p-Methoxystilben. Diese Substanz ist mittlerweile von Kopp[2]) auf anderem Wege dargestellt worden und unsere Beobachtungen

[1]) Claus, Ruppel, dies. Journ. 41, 48.
[2]) Kopp, Ber. 25, 603.

weichen nur in dem einen Punkte ab, dass die durch Reduction gewonnene Verbindung in Lösung sowohl wie in krystallisirtem Zustande schön violett fluorescirt, während Kopp ausdrücklich erwähnt, dass seine Substanz keine Fluorescenz besitze. Das Di-p-Methoxylstilben ist sublimirbar nnd in sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirbar; beim Kochen mit Benzol und Pikrinsäure erhält uan eine blutrothe Lösung, doch bildet sich keine beständige Pikrinsäureverbindung, sondern es scheidet sich beim Erkalten unverändertes Dimethoxystilben ab.

X. Di-α-Aethoxynaphtostilben:

$$C_2H_5O\,(\alpha)\,.\,C_{10}H_6\,.\,CH{=}CH\,.\,C_{10}H_6\,.\,OC_2H_5\,(\alpha)$$

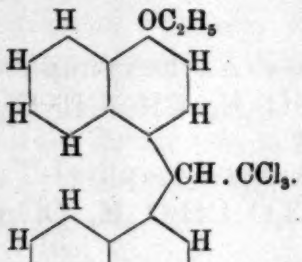
aus Di-α-Aethoxynaphtyl-Trichloräthan:

$$Cl_3C\,.\,CH(C_{10}H_6\,.\,OC_2H_5\,(\alpha))_2.$$

Der als Ausgangsmaterial dienende α-Naphtyläthyläther wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol mit reiner Schwefelsäure in guter Ausbeute gewonnen; das mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschene und hierauf destillirte Rohprodukt ist genügend rein, da es ausser geringen Mengen von α-Naphtol keine weiteren Verunreinigungen enthält. Ein einfacher Versuch erlaubt rasche Beurtheilung der Reinheit: 1 Thl. Substanz, gelöst in 2 Thln. 90procentigen Alkohols und mit 3 Thln. kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, lässt sofort fast die Gesammtmenge des α-Naphtyläthers in Form einer bei 118° bis 119° schmelzenden Pikrinsäureverbindung als orangegelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ausfallen, während beim Verdunsten erst das vorhandene α-Naphtol als bei 189° bis 190° schmelzende Pikrinsäureverbindung auskrystallisirt.

α-Naphtyläthyläther kondensirt sich mit Chloral leicht und unter starker Wärmeentwicklung; 70 Ccm. reines Schwefelsäurehydrat genügen, um in bekannter Weise ein mit 70 bis 80 Ccm. Eisessig versetztes Gemisch von 115 Grm. α-Naphtoläther und 60 Grm. Chloralhydrat binnen 1—1½ Stunden in Di-α-Aethoxynaphtyltrichloräthan überzuführen. Das rohe Kondensationsprodukt wird erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgelaugt, hierauf mit wenig Alkohol auf

dem Wasserbade erwärmt, bis sich unter stetem Rühren ein gleichmässiger Krystallbrei gebildet hat, welcher abgesaugt, mit Alkohol gedeckt, dann mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol zu einem Brei angerührt und abermals abgesaugt wird. Das so erhaltene weisse Krystallpulver ist, wie mit Eisessig und mit Aceton durchgeführte fractionirte Krystallisationen ausweisen, eine einheitliche, von Stellungsisomeren freie Substanz, aller Wahrscheinlichkeit nach das Diäthoxydinaphtyltrichloräthan von der Structur:



Die Ausbeute beträgt 60 %—70 % der berechneten Menge; der Verlust des trockenen Rohproduktes durch das Auswaschen mit Alkohol und Benzol beläuft sich auf etwa 10 %; die in Lösung gegangenen Stoffe krystallisiren schlecht und wurden nicht weiter untersucht.

α-Diäthoxydinaphtyltrichloräthan sintert bei 194° bis 196° und schmilzt zwischen 198° und 200° ohne Zersetzung zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, welche oberhalb 206°—210° unter Salzsäureabspaltung sich zersetzt. Fluorescenz fehlt. In siedendem Xylol und Benzol löst sich die Substanz ziemlich leicht, in Eisessig mässig, in Aceton schwer, in Alkohol und Petroläther sehr schwer; aus all diesen Lösungsmitteln scheidet sich der grösste Theil des aufgenommenen Trichloräthans beim Erkalten wieder ab und zwar meist als ein sehr feines Krystallpulver, von welchem die schleimige Mutterlauge nur schwierig abzusaugen ist. Die besten Krystalle erhält man aus Aceton oder aus Eisessig und zwar unter anscheinend denselben Umständen manchmal Blättchen, manchmal sternförmig gruppirte, stark glänzende Prismen.

Mit Pikrinsäure kalt gesättigtes Benzol nimmt in der Hitze

wie in der Kälte mehr α-Dioxydinaphtyltrichloräthan auf, als reines Benzol unter den gleichen Verhältnissen; die heisse, blutrothe Lösung setzt beim Erkalten rothe Warzen und Krusten einer Pikrinräureverbindung ab, welche sich sehr leicht zersetzt, nur in Gegenwart von überschüssiger Pikrinsäure beständig ist und darum nicht analysirt wurde; die nämliche Verbindung bildet sich, jedoch nur unvollkommen, mit alkoholischer statt benzolischer Pikrinsäure.

Eine Chlorbestimmung gab für das Diäthoxydinaphtyltrichloräthan 22,2 % Chlor, während sich für die Formel $(C_2H_5O \cdot C_{10}H_6)_2CH \cdot CCl_3$ 22,5 % Chlor berechnen.

α-Diäthoxydinaphtostilben:

$$C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH{=}CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5.$$
$$(\alpha) \qquad\qquad (\alpha)$$

Möglichst fein gepulvertes und mit Alkohol angeriebenes α-Diäthoxydinaphtyltrichloräthan wird in beschriebener Weise 15—18 Stunden der Reduction unterworfen. Auf 40 Grm. Trichloräthan verwendet man 300—400 Ccm. 90—95procent. Alkohol, 50 Ccm. gesättigtes alkoholisches Ammoniak, 2—3 Ccm. concentrirtes, wässriges Kupferoxydammoniak und 50 Grm. Zinkstaub. Wenn nach Beendigung der Reaction der ammoniakalische Alkohol nahezu abdestillirt ist, spült man den Kolbeninhalt mit siedendem Alkohol auf ein Filter und kocht dann die Masse wiederholt mit Benzol aus; die vereinigten benzolischen Lösungen liefern 2—3 aus annähernd reinem Diäthoxydinaphtostilben bestehende Krystallisationen (zusammen 10—13 Grm.), später mit Harz verunreinigte Gemenge, welche man durch Zusatz von etwas Benzol unter Erwärmung wieder in Lösung bringt und dann mit dem doppelten Volum alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch das Stilben in Form seines fast unlöslichen Pikrates ausfällt und nach dem Erkalten abfiltrirt wird. (9—12 Grm. Pikrinsäureverbindung, woraus 4—5 Grm. Stilben gewonnen werden). Im Ganzen erhält man durchschnittlich 16 Grm. reines Diäthoxydinaphtostilben, entsprechend einer Ausbeute von 51 % der berechneten Menge. Die durch Pikrinsäure nicht fällbaren und schlecht krystallisirenden Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Das α-Diäthoxydinaphtostilben tritt in zwei Modificationen auf: die beständige Form krystallisirt in schwefel-

gelben Tafeln, die unbeständige in farblosen Nadeln; beide Formen besitzen im festen Zustande wie in Lösung sehr starke, blaue Fluorescenz.

Die gelbe Modification löst sich in der Siedehitze leicht in Xylol und Benzol, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, mässig in Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Aether, sehr schwer in Alkohol und fast gar nicht in Petroläther. Beim Erkalten scheidet sich aus Xylol, Benzol und Eisessig fast alles, aus Aceton, Essigester und Alkohol wenig, aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast nichts aus; gerade aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln erhält man aber beim langsamen Verdunsten leicht vorzüglich ausgebildete, dicke Tafeln von mehreren Millimetern Seitenlänge. α-Diäthoxydinaphtostilben sintert gegen 182°, schmilzt zwischen 185° bis 186° und siedet in hoher Temperatur unzersetzt; es sublimirt nur unvollkommen in gelben Blättchen.

Eine benzolische Lösung des Stilbens scheidet auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure sofort eine Pikrinsäureverbindung als braunrothen, krystallinischen Niederschlag aus; die Fällung ist beinahe vollständig, so dass man mit alkoholischer Pikrinsäure von bekanntem Gehalte geradezu eine Titration des Stilbens ausführen kann. Das Pikrat ist sehr beständig; es sintert bei 220° und schmilzt zwischen 236° und 238° zu einer schwarzrothen Flüssigkeit, welche beim langsamen Erkalten zu centimeterlangen, tiefbraunrothen Nadeln erstarrt. Aus Benzol, Eisessig und Alkohol lässt sich das Pikrat, wenn diese Flüssigkeiten etwas freie Pikrinsäure enthalten, unzersetzt umkrystallisiren; man erhält lange, braunrothe Nadeln mit violettem Flächenschimmer. Die Löslichkeit in siedendem Benzol und Eisessig ist mässig, in siedendem Alkohol gering, bei Zimmerwärme in allen drei Flüssigkeiten fast Null. Im Sonnenlichte tritt sehr rasch oberflächliche Spaltung in die Componenten ein, welche sich nach einigen Wochen durch die ganze Masse erstreckt. Auf 1 Mol. Diäthoxydinaphtostilben enthält die Verbindung 2 Mol. Pikrinsäure.

	Berechnet für	Gefunden:	
$C_2H_5O.C_{10}H_6.CH$ ‖ $C_2H_5O.C_{10}H_6.CH$ + $2C_6H_2(NO_2)_3OH$:		I.	II.
Pikrinsäure	55,4	55,8	55,1 %.

Die Lösungen des Pikrates besitzen keine Fluorescenz; dieselbe erscheint bei Aufnahme der reinen Verbindung in einem reinen Lösungsmittel nur in Folge der Abspaltung von etwas freiem Stilben und verschwindet auf Zusatz einer Spur überschüssiger Pikrinsäure sofort.

Nachstehend das Ergebniss zweier Elementaranalysen des α-Diäthoxydinaphtostilbens:

	Berechnet für $(C_2H_5O \cdot C_{10}H_6)_2C_2H_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,8	84,6	84,5 %
H	6,5	7,2	7,4 „.

Zu der labilen, farblosen Modification des α-Diäthoxydinaphtostilbens gelangt man durch Umkrystallisiren der stabilen, gelben Form aus siedendem Eisessig oder Alkohol. Am besten kocht man einige Gramm Stilben mit Eisessig und setzt solange von diesem Lösungsmittel zu, bis alles gelöst ist; die ursprünglich blassgelbe Lösung wird während des Kochens farblos und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln; häufig bilden sich daneben noch einige gelbe Tafeln und von diesen aus pflanzt sich bei ruhigem Stehen im Laufe weniger Stunden oder Tage die Umwandlung in die gelbe Form durch die ganze Masse fort; der nämliche Vorgang vollzieht sich auch, wenn ursprünglich nur Nadeln vorhanden sind, beansprucht jedoch in diesem Falle weit mehr Zeit; mit der nämlichen Substanz lässt sich die Umformung beliebig oft wiederholen. Alkohol ist als Lösungsmittel viel weniger geeignet, als Eisessig, weil er nur 0,5 % Diäthoxydinaphtostilben aufnimmt; alle übrigen Lösungsmittel liefern fast ausschliesslich die beständige gelbe Modification und nur ausnahmsweise einige weisse Nadeln. Beim Trocknen im Dampfschrank verwandelt sich die labile Form ziemlich rasch in die stabile und bei 160°—170° erfolgt die Umlagerung in wenigen Sekunden, weshalb auch keine Schmelzpunktsbestimmung auszuführen war.

Eine Lösung von Diäthoxydinaphtostilben in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nimmt im Sonnenlicht binnen weniger Secunden die berechnete Menge (2 At. auf 1 Mol.) Brom auf. Ein Theil des Additionsproduktes scheidet sich

sogleich als schwerer, weisser Krystallbrei ab, der Rest fällt auf Zusatz von Petroläther aus. Schon ein geringer Ueberschuss von Brom bringt unter Bromwasserstoffentwicklung die ganze Ausscheidung wieder in Lösung; es entsteht ein in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliches und ganz schlecht krystallisirendes Gemenge von Bromderivaten.

Uebrigens ist auch der ursprüngliche krystallinische Niederschlag nicht einheitlich; dem Diäthoxydinaphtostilbenbromid sind geringe Mengen anderer gebromter Körper beigemischt, deren Entfernung bisher noch nicht gelungen ist. Das einfach mit Petroläther gewaschene Rohprodukt schmilzt unzersetzt bei 170°—178° und behält auch nach mehrfachem Umkrystallisiren diesen schwankenden Schmelzpunkt bei; in Schwefelkohlenstoff löst es sich schwer, in Alkohol und Aether leicht und krystallisirt mangelhaft; seine Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

XI. Di-β-Aethoxynaphtyl-Trichloräthan.

$$\begin{matrix} C_2H_5O\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_6 \\ C_2H_5O\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CCl_3.$$

Der β-Naphtyläthyläther wurde, wie die isomere α-Verbindung, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Naphtol mit Schwefelsäure erhalten und das mit Natronlauge und Wasser gewaschene Rohprodukt fractionirt destillirt; die Ausbeute an reinem, schön krystallisirtem Aether ist sehr gut.[1])

---

[1]) Pikrinsäure verhält sich gegen β-Naphtol und β-Naphtyläthyläther ähnlich wie gegen die entsprechenden Körper der α-Reihe. β-Naphtol-Pikrinsäure (Schmelzp. 155°) ist in Alkohol sehr leicht, β-Naphtyläthyläther-Pikrinsäure (Schmelzp. 102°) dagegen schwer löslich. Ein Gemisch aus 2 Grm. β-Naphtol und 2 Grm. β-Naphtyläthyläther, gelöst in 50 Grm. Alkohol und mit 6 Grm. Pikrinsäure versetzt, zeigt nachstehendes Verhalten bei fractionirter Krystallisation:

I.	Krystallisation:	Schmelzp. 102°;	2,8 Grm. reines Aetherpikrat.
II.	„	„ 102°;	1,0 „ „ „
III.	„	„ 101°;	0,8 „ fast reines Aetherpikrat.
IV.	„	„ 98°—100°;	0,6 Grm., Gemisch der beiden Pikrate.
V.	„	„ 150°—152°.	Annähernd reines β-Naphtolpikrat.

Da im Ganzen 5,2 Grm. Aetherpikrat vorhanden sind, wovon 4,6 Grm. sogleich rein sich ausgeschieden haben, so sind also gegen 85 % des β-Naph-

Chloral kondensirt sich mit dem β-Aether weit schwieriger, als mit dem α-Aether.

115 Grm. β-Naphtyläthyläther und 60 Grm. Chloralhydrat werden unter schwachem Erwärmen in 90 Ccm. Eisessig gelöst und die Mischung allmählich im Verlaufe einer halben Stunde mit 160 Ccm. reinem Schwefelsäurehydrat versetzt. Binnen $1^1/_2$—2 Stunden vollzieht sich die Kondensation. Das mit Wasser gründlich gewaschene und mehrmals mit Alkohol ausgelaugte Rohprodukt verwandelt sich beim Kochen mit wenig Aceton in einen Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit Aceton gedeckt wird. Etwa ein Viertel der ursprünglichen Masse wird hierbei vom Alkohol und vom Aceton gelöst; das Uebrige ist ein weisses Krystallpulver und nach Ausweis der mit Eisessig und Aceton durchgeführten fractionirten Krystallisation fast ganz einheitlich. Die Ausbeute an diesem β-Diäthoxydinaphtyltrichloräthan beträgt mindestens 60% der berechneten Menge; der Körper sintert bei 202° und schmilzt bei 206° unter heftiger Chlorwasserstoffabspaltung; der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch und destillirt in hoher Temperatur ohne weitere Zersetzung. β-Diäthoxydinaphtyltrichloräthan löst sich in der Siedehitze leicht in Xylol und Benzol, schwer in Eisessig und Aceton, fast gar nicht in Alkohol und Petroläther; beim Erkalten scheidet sich aus Benzol etwa die Hälfte als feinkörnige, krystallinische Masse ab, aus Eisessig und Aceton dagegen nur ein kleiner Theil als unregelmässig verwachsene, farblose Prismen oder als spitzige, stark glänzende, rhombische Tafeln.

Benzolische Pikrinsäure löst in der Wärme das Trichloräthan leicht unter Rothfärbung; doch bildet sich kein einigermassen beständiges Pikrat, sondern es scheiden sich beim Erkalten röthlichweisse Krystallkrusten aus, welche fast nur aus β-Diäthoxydinaphtyltrichloräthan bestehen.

Bei einer Chlorbestimmung wurden 22,1% Cl gefunden; für $(C_2H_5OC_{10}H_6)_2CH \cdot CCl_3$ berechnen sich 22,5% Cl.

Unter denselben Bedingungen wie das α-Diäthoxydinaphtyltrichloräthan wurde auch die β-Verbindung der Reduc-

tyläthyläthers aus dem Gemische auf diesem einfachen Wege wiedererhalten worden.

tion mit Zinkstaub unterworfen. Da das zu erwartende Stilben voraussichtlich in Alkohol sehr schwer löslich, die übrigen bei der Reduction gebildeten Substanzen dagegen leicht löslich waren, so wurde das Rohprodukt zuerst mit Alkohol, dann mehrmals mit kleinen Mengen Benzol ausgekocht. Die benzolischen Lösungen gelatinirten beim Erkalten durch die massenhafte Ausscheidung sehr feiner, farbloser Blättchen. Der alkoholische Auszug schied neben halbkrystallinischen, weichen Krusten harte, weisse Warzen aus, welche im Wesentlichen aus dem in der benzolischen Lösung enthaltenen Kohlenwasserstoffe bestanden. Die Krusten liessen sich trennen in eine harzige, kein Pikrat bildende Substanz und in einen krystallinischen, nur in geringer Menge vorhandenen Kohlenwasserstoff, welcher eine blutrothe, sehr beständige und vorzüglich krystallisirende Pikrinsäureverbindung lieferte, die in Alkohol sich sehr wenig, in Benzol und Eisessig leicht und unzersetzt löste. Die aus benzolischer Lösung erhaltenen blutrothen Krystallwarzen schmolzen bei 166°—168°. Spuren dieses mit Pikrinsäure sich zusammenlagernden Kohlenwasserstoffs waren auch in den benzolischen Auszügen enthalten.

Das muthmassliche β-Diäthoxydinaphtostilben löst sich in siedendem Eisessig und Benzol leicht und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab, aus Eisessig in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Benzol in winzigen, flimmernden Blättchen; Alkohol nimmt in der Wärme nur sehr wenig davon auf und liefert kleine, weisse Warzen. Die Lösungen fluoresciren blauviolett. Bei 186° schmilzt die Substanz unzersetzt. In Eisessiglösung vereinigt sie sich nicht mit Pikrinsäure.

Solange der Kohlenwasserstoff noch nicht genauer untersucht ist, erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass er nicht β-Diäthoxydinaphtostilben,

$$C_2H_5O\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_6 . CH{=}CH . C_{10}H_6\text{-}\beta\text{-}OC_2H_5,$$

sondern a-β-Diäthoxydinaphtyläthan,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5O\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_6 \\ C_2H_5O\text{-}\beta\text{-}C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle CH . CH_3$$

ist. Bei dem hohen Molekulargewicht des Körpers und bei seiner Schwerverbrennlichkeit giebt die Analyse keinen sicheren Anhaltspunkt:

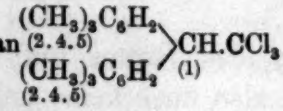
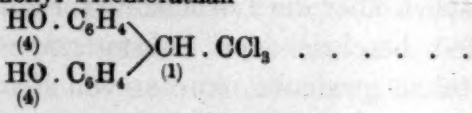
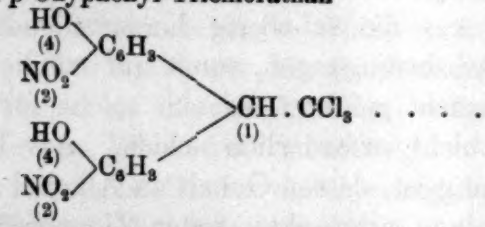
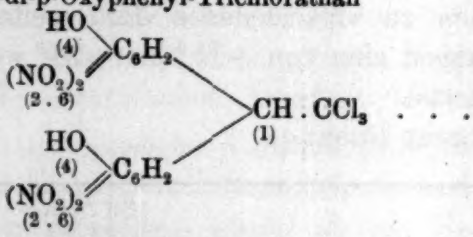
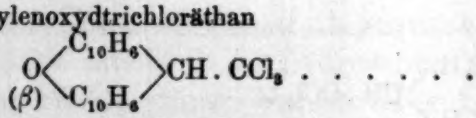
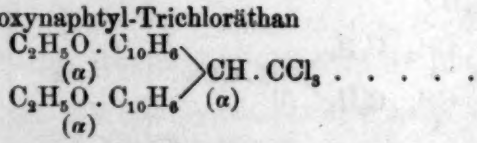
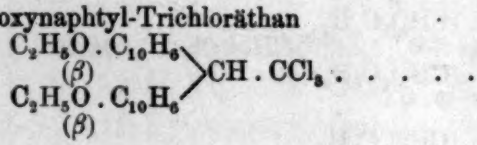
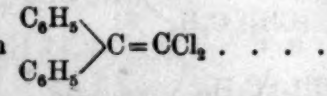
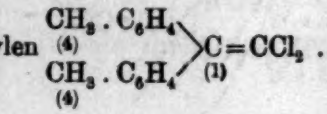
	Berechnet für $(C_2H_5OC_{10}H_6)_2C_2C_2H_2$:	Berechnet für $(C_2H_5OC_{10}H_6)_2C_2H_4$:	Gefunden:
C	84,8	84,3	84,5 %
H	6,5	7,0	8,2 „.

Die Einwirkung des Broms auf die Substanz verläuft nicht glatt, gestattet also auch keine unbedingte Entscheidung.

Um einen Ueberblick über die Löslichkeitsverhältnisse der in vorstehender Arbeit beschriebenen Substanzen wenigstens in einem Lösungsmittel zu gewinnen, wurden von allen genauer untersuchten Verbindungen Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol vorgenommen. Auf die schwierig herzustellende völlige Gleichheit der Versuchsbedingungen, somit auf möglichste Genauigkeit, wurde Verzicht geleistet, da eine solche für den beabsichtigten Zweck nicht erforderlich schien. Als Lösungsmittel diente ein Weingeist, dessen Gehalt an Alkohol zwischen 90 % und 92 % (Volum) schwankte; unter Zimmerwärme ist bei den verschiedenen zu verschiedenen Jahreszeiten vorgenommenen Bestimmungen eine von +15° bis +24° wechselnde Temperatur zu verstehen.

100 Grm. Weingeist lösen:

	Bei Zimmerwärme Grm.	In der Siedhitze Grm.
Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$	5,40	37,28
Di-p-Tolyl-Trichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2CH.CCl_3$	4,69	45,16
Di-m-Xylyl-Trichloräthan $(CH_3)_2C_6H_3)_2CH.CCl_3$	12,16	19,03
Di-p-Xylyl-Trichloräthan $(CH_3)_2C_6H_3)_2CH.CCl_3$	9,73	9,92
Dimesityltrichloräthan $(CH_3)_3C_6H_2)_2CH.CCl_3$	0,784	6,29

	Bei Zimmerwärme Grm.	In der Siedhitze Grm.
Dipseudocumyltrichloräthan 	0,328	4,04
Dipseudocumyltribromäthan	0,53	4,69
Di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan 	298,8	fast in jedem Verhältn.
Dinitro-di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan 	1,47	4,26
Tetranitro-di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan 	0,060	0,26
β-Dinaphtylenoxydtrichloräthan 	0,047	0,46
Di-α-Aethoxynaphtyl-Trichloräthan 	0,118	0,538
Di-β-Aethoxynaphtyl-Trichloräthan 	0,059	0,484
Diphenyldichloräthylen 	11,91	19,87
Di-p-Tolyl-Dichloräthylen 	5,43	33,87

	Bei Zimmerwärme Grm.	In der Siedehitze Grm.
Di-m-Xylyl-Dichloräthylen $\begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\\ (2.4)\\ (CH_3)_2C_6H_3\\ (2.4)\end{matrix}\!\!>\!C=CCl_2$ (1).	6,52	8,64
Di-p-Xylyl-dichloräthylen $\begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\\ (2.5)\\ (CH_3)_2C_6H_3\\ (2.5)\end{matrix}\!\!>\!C=CCl_2$ (1).	8,93	8,71
Dipseudocumyldichloräthylen $\begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2\\ (2.4.5)\\ (CH_3)_3C_6H_2\\ (2.4.5)\end{matrix}\!\!>\!C=CCl_2$ (1)	0,51	11,56
Dipseudocumyldibromäthylen	0,21	10,04
Stilben $\begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \|\\ C_6H_5.CH\end{matrix}$	1,13	7,77
p-Dimethylstilben $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4.CH\\ (4)\quad\quad\quad\|(1)\\ CH_3.C_6H_4.CH\\ (4)\end{matrix}$	0,76	1,28
p-Tetramethylstilben $\begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3.CH\\ (2.5)\quad\quad\quad\|(1)\\ (CH_3)_2C_1H_3.CH\\ (2.5)\end{matrix}$	0,13	0,77
Hexamethylstilben $\begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2.CH\\ (2.4.5)\quad\quad\|(1)\\ (CH_3)_3C_6H_2.CH\\ (2.4.5)\end{matrix}$	0,13	1,81
Di-α-Naphtostilben $\begin{matrix}C_{10}H_7\text{-}\alpha\text{-}CH\\ \|\\ C_{10}H_7\text{-}\alpha\text{-}CH\end{matrix}$	0,26	0,67
α-Di-α-Naphtyl-Aethan $\begin{matrix}C_{10}H_7\text{-}\alpha\\ C_{10}H_7\text{-}\alpha\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$ . . .	1,30	2,04
p-Dioxystilben $\begin{matrix}HO.C_6H_4.CH\\ (4)\quad\quad\|(1)\\ HO.C_6H_4.CH\\ (4)\end{matrix}$	1,67	6,44
β-Dinaphtylenoxydäthan (Aethyliden-β-Dinaphtylenoxyd) $O\!\!<\!\!\begin{matrix}C_{10}H_2\\ (\beta)\\ C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$	1,02	1,70
Di-α-Aethoxy-Naphtostilben (gelbe Modification)	0,029	0,113

Freiburg i. B., Herbst 1892.

Einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magniumgruppe;

von

H. Schjerning.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Neu-Carlsberg.)

Bei Untersuchungen von ganz anderer Natur, als den nachfolgenden hat es sich gezeigt, dass eine wässrige Zinksulfatlösung nach Zusatz von ganz wenig Phenylhydrazin einen reichlichen, flockigen Niederschlag erzeugt, der beim Kochen mit der Mutterlauge theilweise gelöst wird, um nach dem Abkühlen sich wieder krystallinisch abzusetzen. Ganz dasselbe Verhältniss zeigen andere Sulfate von zweiwerthigen Metallen. In der Litteratur findet man nichts bezüglich solcher Phenylhydrazinverbindungen, und daher untersuchte ich die erwähnten Fällungen näher. Uebrigens liegt die Vermuthung nahe, dass diese Verbindungen analog seien mit mehreren früher bekannten Salzen von ähnlichen, mit Phenylhydrazin verwandten Basen. So ist es zu erwähnen, dass Schiff[1]) früher einige Anilindoppelverbindungen von $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $HgCl_2$ u. a. hergestellt hat, wie auch Lippmann und Vortmann[2]) ähnliche Verbindungen von Nickel- und Kobalt-Salzen mit Anilin, Paratoluidin und (für Nickel) Xylidin dargestellt haben. Auch vom Pyridin sind ähnliche Salze bekannt, indem S. M. Jörgensen[3]) die zwei isomeren Platopyridinchloride und Foerster[4]) ein entsprechendes Bromid erwähnen. Hierzu kommt, dass man mehrere Salze kennt, theils mit Ammoniak[5]), theils mit Hydroxylamin[6]) als divalenten Radicalen. Alle die hier erwähnten

---

[1]) Compt. red. **56**. Siehe auch Aronheim, Ber. **1878**, 2286 und **1879**, 509.

[2]) Ber. **1879**, 79.

[3]) Dies. Journ. [2] **33**, 504.

[4]) Ber. **1891**, 3762.

[5]) G. Andreé, Comp. rend. **94**, 903; **96**, 703; R. Varet das. 105, 1070; K. Kraut, Ber. **1888**, 469 Ref.; Soret u. Robineau, Bull. [3] **1**, 138.

[6]) Grismer, Bull. [3] **2**, 114.

Salze sind mit der Formel $\overset{II}{M}(\overset{II}{R})_2\overset{I}{A}_2$ zu schreiben, worin M ein zweiwerthiges Metall, R ein zweiwerthiges Ammoniakderivat oder Ammoniak selbst und A einen monovalenten Säurerest bezeichnet.

Bekanntlich existiren mehrere Salze mit einer noch grösseren Anzahl Radicale R als hier erwähnt, aber sie werden nicht näher besprochen, weil den von mir dargestellten Phenylhydrazinsalzen, so wie ich vermuthete, die oben angeführte Zusammensetzung zukommt.

Die im Nachfolgenden erwähnten Salze sind alle bei langem Aufbewahren, auch bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig.

Zinkphenylhydrazinsulfat: $Zn(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, wurden 5 Grm. krystallisirtes Zinksulfat in 600 Ccm. kochendem Wasser gelöst, und nach und nach — unter stetigem Umrühren — 5 Grm. Phenylhydrazin zugesetzt. Nachdem alles Phenylhydrazin zugefügt war, wurde die übrigens schwach getrübte Lösung noch einige Minuten gekocht und darauf noch heiss filtrirt. Das Filtrat wurde bis auf ca. 150 Ccm. eingeengt und zum Abkühlen hingestellt. Während des Verdampfens scheidet sich das Salz zum Theil aus, weshalb es nothwerdig ist, umzurühren. Das krystallinische Salz sammelt man auf einem Filter und wäscht es zwei bis drei Mal mit kaltem Wasser, darauf zwei Mal mit Weingeist (96 procent.) und schliesslich mit Aether aus. Zuletzt wurde es bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute ca. 70 %.

Bei der Darstellung einer anderen Portion benutzte ich einen Ueberschuss von Zinksulfat (5 Thle. $ZnSO_4 + 7H_2O$ und 1 Thl. $C_6H_5N_2H_3$). Uebrigens wurde alles wie oben ausgeführt.

Bei einer dritten Portion war das Verhältniss: 10 Thle. $ZnSO_4 + 7H_2O$ uud 1 Thl. $C_6H_5N_2H_3$ u. s. w.

Die Analyse von den drei verschiedenen Portionen gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

1. 0,487 Grm. Salz verloren beim Trocknen bei 105° bis zu constantem Gewicht 0,02 Grm. oder 4,11 % Wasser.

0,245 Grm. lieferten 0,146 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,44 % SO_3.

0,252 Grm. lieferten 0,051 Grm. oder 20,24 % ZnO.

0,2075 Grm. lieferten 0,276 Grm. Kohlensäure[1]), entsprechend 54,44 % Phenylhydrazin.

2. 0,544 Grm. Salz lieferten 0,325 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,51 % SO_3.
0,573 Grm. lieferten 0,121 Grm. oder 21,12 % ZnO.

3. 0,607 Grm. Salz verloren 0,021 Grm. oder 3,46 % Wasser.
0,318 Grm. lieferten 0,190 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,49 % SO_3.
0,607 Grm. lieferten 0,127 Grm. oder 20,92 % ZnO.
0,184 Grm. lieferten 0,245 Grm. Kohlensäure, entspr. 54,48 % Phenylhydrazin.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
SO_3	20,25	20,44	20,51	20,49 %
ZnO	20,51	20,24	21,21	20,92 „
H_2O	4,56	4,11	—	3,46 „
$C_6H_5N_2H_3$	54,68	54,44	—	54,48 „.

Das Salz ist farblos oder nur ganz schwach gelblich, wird aber an der Luft leicht röthlich, besonders wenn es nicht durch Auswaschen mit Weingeist von anhängendem freien Phenylhydrazin befreit worden ist. Dieses Rothfärben ist Folge der Oxydation des Phenylhydrazins. Ein Theil Salz löst sich bei 19,5° in 185 Thln. Wasser auf, während es in kochendem Wasser bedeutend leichter löslich ist. In Weingeist und Aether ist es unlöslich. Mittelst verdünnter Säuren löst es sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisirt in zu Tafeln vereinten Nadeln, welche nach der mikroskopischen Beobachtung wohl als monokline bezeichnet werden müssen. Bei sehr langsamem Auskrystallisiren gelingt es manchmal, das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten. Beim Erhitzen auf 105° giebt das Salz Krystallwasser ab, ohne Zersetzung zu erleiden; ja selbst nach 44stündigem Erhitzen bei dieser Temperatur war es nicht möglich, eine Spaltung des Moleküls zu constatiren. Bei Erhöhung der Temperatur auf 170° bemerkt man nach einigen Minuten eine

[1]) Die Kohlenstoffbestimmungen wurden hier wie auch später nach Kjeldahl's Verfahren ausgeführt (siehe Meddeleser fru Carlsberglaboratoriet 3, 110). Nur ist zu bemerken, dass conc. Schwefelsäure nicht verwendbar war, weil die Wirkung dann allzu stürmisch verlief. Dagegen sind die Kohlenstoffbestimmungen sehr gut ausgefallen bei Verwendung eines abgekühlten Gemisches von 2 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser und bei äusserst schwachem Erhitzen. Wenn auf diese Weise die erste stürmische Wirkung vorüber ist, setzt man conc. Schwefelsäure hinzu und arbeitet weiter nach Kjeldahl.

Abspaltung von Phenylhydrazin. Erhitzt man das Salz in einem Reagensglas über 170°, so findet eine kleine Detonation statt, indem es unter theilweisem Verkohlen Ammoniak entwickelt und ein gelbliches, öliges Destillat liefert.

Das Salz zeigt hauptsächlich die Eigenschaften der Componenten, das heisst, mit Schwefelammonium giebt es, ganz wie das reine Zinksulfat, Schwefelzink und mit Fehling'scher Lösung erfolgt schon in der Kälte eine ganz ähnliche Reduction, wie mit freiem Phenylhydrazin. Ebenfalls giebt es beim Kochen mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung, Ammoniak im Ueberschuss und ca. $^1/_5$ Vol. Weingeist (96procent.) eine gelbliche, ganz klare Lösung; setzt man aber hierzu nicht zu wenig Fehling'sche Lösung, so tritt fast sofort eine kräftige Reduction ein.

Erhitzt man das Salz mit concentrirter Schwefelsäure bis zu beginnender Entwicklung von schwefliger Säure, so entsteht eine blauviolette Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, eine hübsche rothe Farbe annimmt.[1]) Uebrigens ist noch beachtenswerth, dass die wässrige Lösung des Salzes im Stande ist, bei gewöhnlicher Temperatur einige in der Bierwürze befindliche Proteïnstoffe zu fällen, und zwar einige Proteïnstoffe, welche nicht von einer Zinksulfatlösung bei Zimmertemperatur fällbar sind. Proteïne werden zwar von einer kochenden Zinksulfatlösung gefällt, aber beim Abkühlen wieder gelöst.

Kadmiumphenylhydrazinsulfat:

$$5Cd(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O.$$

Die Darstellung des Kadmiumsalzes ist in der Hauptsache analog mit der des Zinksalzes, indem 8 Grm. krystallisirtes Kadmiumsulfat in 900 Ccm. kochendem Wasser gelöst und nach und nach — unter stetigem Umrühren — 6 Grm. (berechnet) Phenylhydrazin zugesetzt werden. Das hierbei Ausgeschiedene löst sich während des Kochens wieder auf. Die Lösung wurde noch kochend filtrirt, und das Filtrat bis auf ca. 400 Ccm. unter Umrühren eingeengt und zum Abkühlen hingestellt. Das krystallinische Salz wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wie das Zinksalz.

[1]) Ann. Chem. **236**, 195.

Die Analyse gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

0,396 Grm. Salz lieferten 0,2152 Grm. $BaSO_4$, entspr. 18,66% SO_3.
0,3545 Grm. lieferten 0,1205 Grm. CdS, entspr. 30,22% CdO.
0,4435 Grm. lieferten 0,54 Grm. Kohlensäure, entspr. 49,82% Phenylhydrazin.
1,552 Grm. verloren beim Trocknen bei 105° bis zu constantem Gewicht 0,014 Grm. oder 0,90% Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
SO_3	18,71	18,66 %
CdO	29,93	30,22 „
$C_6H_5N_2H_3$	50,51	49,82 „
H_2O	0,84	0,90 „.

Das Salz ist ganz farblos, nimmt jedoch in Berührung mit der Luft eine gelbliche Schattirung an. Bei 17° löst es sich in 312 Thln. Wasser auf, wogegen es in kochendem Wasser viel leichter löslich ist. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich. Verdünnte Säuren lösen es sehr leicht. Es krystallisirt gut, weicht aber in der Form nicht allein vom Zinksalz, sondern auch von den nachfolgenden Salzen ab. Unter dem dem Mikroskop erscheint es in Rhomboëdern, die sich Würfeln nähern.

Bei ca. 150° wird das Salz zerlegt, während es bei 105° sogar nach 48stündigem Erhitzen nur Krystallwasser verloren hat. Bei stärkerem Erhitzen ist das Verhalten ganz wie bei dem Zinksalz. Schwefelwasserstoff gegenüber verhält sich das Kadmiumphenylhydrazin wie reines Kadmiumsulfat, und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, Fehling'scher Lösung und concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid treten dieselben Reactionen ein, wie bei dem Zinkphenylhydrazinsalz.

Nickelphenylhydrazinsulfat: $\overset{II}{Ni}(C_6H_5N_2H_3)SO_4 + H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes verwendet man, wie bei den früher erwähnten, das berechnete Verhältniss von den Componenten. So löst man 10 Grm. krystallisirtes Nickelsulfat in 500 Ccm. kochendem Wasser auf und setzt nach und nach 8 Grm. Phenylhydrazin zu. Das Filtrat wurde zu ca. 300 Ccm. eingeengt und zum Abkühlen hingestellt. Das krystallinische Salz wurde ausgewaschen und getrocknet.

Die Analyse gab Resultate, welche der oben angeführten Formel entsprechen:

0,227 Grm. Salz lieferten 0,31 Grm. Kohlensäure, entspr. 55,86 % Phenylhydrazin.

0,46 Grm. lieferten 0,273 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,36 % SO_3.

0,49 Grm. lieferten 0,095 Grm. oder 19,39 % NiO.

0,732 Grm. verloren bei 105° 0,031 Grm. oder 4,24 % Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
NiO	19,20	19,39 %
SO_3	20,59	20,36 „
$C_6H_5N_2H_3$	55,58	55,86 „
H_2O	4,63	4,23 „

Das Salz hat eine hellgrüne Farbe, krystallisirt wahrscheinlich monoklinisch und zeigt analoge Eigenschaften, wie das Zinksalz, nur mit solchen Abweichungen, die durch Nickel statt des Zinks hervorgerufen sind. Bei 17° löst es sich in 862 Thln. Wasser auf, wogegen die Löslichkeit in kochendem Wasser viel grösser ist. Bei ca. 180° wird es zerlegt. Im wasserfreien Zustande hat das Salz eine gelbliche Schattirung.

Cobaltphenylhydrazinsulfat: $\overset{II}{Co}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$

Dieses Salz wurde aus Cobaltcarbonat dargestellt, indem 10 Grm. in der eben nothwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, gekocht und filtrirt wurde. Dem Filtrat wurde eben so viel kohlensaures Natron zugesetzt, dass die Lösung sich noch klar halten konnte und darauf so viel Wasser, dass das Volum 500 Ccm. ausmachte. Zu dieser kochenden Lösung giesst man nach und nach 18 Grm. (berechnet) Phenylhydrazin. Das hierbei gebildete breiige Gemisch wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibenden hellrothen Reste löst man in ca. 1000 Ccm. kochendem Wasser auf und filtrirt die Lösung noch heiss. Das röthliche Filtrat dampft man zum halben Volum ein und kühlt ab. Das Auswaschen und Trocknen bewerkstelligt man so, wie früher erwähnt.

Die Analyse gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

0,819 Grm. Salz verloren bei 105° 0,04 Grm. oder 4,88 % Wasser.

0,115 Grm. lieferten 0,1575 Grm. Kohlensäure, entspr. 56,03 % Phenylhydrazin.

0,557 Grm. lieferten 0,1198 Grm. Co_2O_3, entspr. 19,43 % CoO.

0,45 Grm. lieferten 0,272 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,58 % SO_3.

	Berechnet:	Gefunden:
CoO	19,20	19,43 %
SO_3	20,59	20,58 „
$C_6H_5N_2H_3$	55,58	56,03 „
H_2O	4,63	4,88 „ .

Das Salz bildet ein hellrothes, krystallinisches Pulver, welches in Eigenschaften und Reactionen den obigen Salzen gleicht. Nur ist zu bemerken, dass ein Theil des Salzes sich bei 17° in 270 Thln. Wasser löst und dass es bei ca. 160° zerlegt wird.

Manganophenylhydrazinsulfat:

$$\overset{II}{Mn}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O.$$

Löst man 10 Grm. krystallisirtes Manganosulfat in 500 Ccm. kochendem Wasser auf und setzt 9 Grm. (berechnet) Phenylhydrazin so, zu bekommt man eine wässrige, ganz klare Lösung, die nach dem Filtriren und Einengen auf etwa 150 Ccm. beim Abkühlen ein krystallinisches Salz bildet. Das Salz sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus und trocknet es ganz wie oben.

Die Analyse gab folgende Resultate, der Formel entsprechend:

0,508 Grm. Salz verloren bei 100° 0,021 Grm. oder 4,13 % Wasser.

0,327 Grm. lieferten, nach Gibb's Verfahren[1]) mit Correction nach Fresenius, 0,121 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 18,50 % MnO.

0,468 Grm. lieferten 0,286 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,96 % SO_3.

0,223 Grm. lieferten 0,31 Grm. Kohlensäure, entspr. 56,87 % Phenylhydrazin.

	Berechnet:	Gefunden:
MnO	18,44	18,50 %
SO_3	20,78	20,96 „
$C_6H_5N_2H_3$	56,10	56,87 „
H_2O	4,68	4,13 „ .

Das Salz ist farblos oder ganz schwach gelblich, krystallinisch und weniger beständig, als die früher erwähnten. Bei eiligem Erhitzen auf 150° oder bei längerem auf 110° erleidet es die gewöhnliche Zersetzung. Bei 100° hält es sich dagegen unverändert. Es löst sich bei 16° in 55 Thln. Wasser, aber die Lösung ist an der Luft sehr unbeständig. Uebrigens findet

[1]) Anleit. z. quantitat. Analyse 1875, 1, 259.

man hier dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie bei dem Zinksalz; nur ist zu bemerken, dass die dabei angeführte Reaction mit Ammoniak und Kupfersulfat hier nicht stattfindet, weil das Manganohydroxyd in Ammoniak unlöslich ist.

Ferrophenylhydrazinsulfat: $\overset{II}{Fe}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$.

Bezüglich der Darstellung dieses Salzes muss die leichte Oxydirbarkeit der Ferroverbindungen beachtet werden. Man löst 10 Grm. krystallisirtes Ferrosulfat in 500 Ccm. kochendem Wasser auf, setzt nach und nach 8 Grm. Phenylhydrazin zu (berechnet) und kocht, bis die hierbei gebildeten Flocken wieder gelöst sind. Die kochende Lösung filtrirt man, setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und engt im luftverdünnten Raume auf ca. 150 Ccm. ein, oder bis sich eine beträchtliche Menge Salz gebildet hat. Dasselbe sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und die vollständige Krystallisation erfolgt beinahe momentan bei einer bestimmten Concentration. Aehnliches findet man bei mehreren der früher erwähnten Salze. Nach beendigtem Abdampfen kühlt man den Kolben mit der Flüssigkeit in einem Wasserstoffstrom ab, sammelt das Salz auf einem Filter, wäscht und trocknet es wie früher, nur unter Abschluss der Luft.

Die Analyse gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

0,154 Grm. Salz lieferten 0,0325 Grm. Fe_2O_3, entspr. 18,99 % FeO.
0,311 Grm. lieferten 0,189 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,85 % SO_3.
0,1575 Grm. lieferten 0,214 Grm. Kohlensäure, entspr. 55,59 % Phenylhydrazin.

	Berechnet:	Gefunden:
FeO	18,65	18,99 %
SO_3	20,73	20,85 „
$C_6H_5N_2H_3$	55,96	55,59 „
H_2O	4,66	— .

Das Wasser wurde nicht bestimmt, weil das Salz schon bei einstündigem Erhitzen auf 70° Phenylhydrazin abgiebt.

Das Salz ist farblos, nimmt aber nach kurzer Zeit eine graue, später schwarze Farbe an und wird zuletzt ganz braunroth. Unter dem Mikroskop scheint es monoklinisch zu krystallisiren. Die einzelnen Krystalle sind wie beim Zinksalz zu

Tafeln vereint. Bei 18° löst es sich in 240 Theilen Wasser, wogegen die Löslichkeit in kochendem Wasser viel grösser ist. In Weingeist und Aether ist es unlöslich. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Dieses Salz ist viel weniger beständig, als die früher erwähnten; so beginnt es schon Phenylhydrazin bei ca. 70° abzugeben. Schwefelammonium gegenüber verhält es sich wie das reine Ferrosulfat, und es zeigt dieselbe Reaction mit Fehling'scher Lösung als das Zinksalz. Die Reaction mit Ammoniak und Kupfersulfat ist nicht verwendbar, weil das Ferrohydroxyd in Ammoniak unlöslich ist. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis zu eben beginnender Entwicklung von schwefliger Säure entsteht nicht — wie bei dem Zinksalze — eine blauviolette, sondern eine grau- oder grünschwarze Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, nur eine ganz schwach rothe Farbe annimmt. Wie alle die früher erwähnten Phenylhydrazinsalze entwickelt auch das Ferrosalz beim stärkeren Erhitzen Ammoniak.

Ohne Zweifel existiren ähnliche Phenylhydrazinsalze von mehreren Metallen, als die hier erwähnten, doch nicht von solchen Oxyden, welche sich leicht reduciren lassen, z. B. HgO, PtO_2 u. s. w. So giebt Phenylhydrazin mit einer ziemlich starken Lösung von $SnCl_2$ eine krystallinische Verbindung, welche nicht allein sehr leicht löslich in Wasser, sondern auch unbeständig dem Wasser gegenüber ist.

Bezüglich der Bestimmung des Stickstoffes kann ich nur anführen, dass weder Kjeldahl's noch Gunning's[1]) Methoden übereinstimmende Resultate lieferten.

Kopenhagen, im October 1892.

---

[1]) Z. anal. Chem. 28, 188.

Ueber die Darstellung von Magnesiumstickstoff;

von

S. Paschkowezky.

Wie V. Merz vor einiger Zeit[1]) mitgetheilt hat, fängt Magnesiumpulver beim Erhitzen im trockenen Ammoniakstrom Feuer und verbrennt zu Stickstoffmagnesium. Eingehendere Versuche über die Darstellung etwas grösserer Mengen von Magnesiumstickstoff in dieser Weise stehen noch aus.

Ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Merz einige solche Versuche und im Anschluss daran auch etliche Versuche über die Bereitung der gleichen Magnesiumverbindung aus den Elementen vorgenommen. Die Präparate sind fast insgesammt auf ihre Reinheit bezw. auf ihren Stickstoff- und in einigen Fällen auch auf den Magnesiumgehalt geprüft worden.

Benutzt wurde Magnesium aus zwei Bezugsquellen, A und B. Das Präparat A enthielt nur verschwindend geringe Mengen von Eisen und löste sich in verdünnter Schwefelsäure rückstandslos, wogegen B Spuren von Sand und kohleartiger Substanz zurücklies und jedenfalls etwas mehr Eisen aufwies.

Vorversuche mit von früher her noch vorräthigem Magnesiumstickstoff zeigten, dass er von ca. 55procent. Schwefelsäure in Stücken (Pulver zu vermeiden) recht lebhaft und unter Zischen, aber keineswegs wie durch reines Wasser förmlich stürmisch angegriffen wird. Ammoniakverluste treten nicht ein. Dem Lösungsgefäss vorgelegte verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt änderte ihren Titer nicht. Bei den quantitativen Bestimmungen wurde das in der Säurelösung des Magnesiumstickstoffs enthaltene Ammoniak durch Aetznatron ausgetrieben und mit titrirter Schwefelsäure gemessen.

Zur Darstellung des Stickstoffmagnesiums nahm ich jeweilen 20—25 Grm. pulverförmiges Magnesium. Das Pulver wurde in ein ca. 0,9—1 Meter langes, schwer schmelzbares Glasrohr von 11—12 Mm. lichter Weite so eingefüllt, dass es eine möglichst gleichmässige, ungefähr 0,7 Meter lange

[1]) Ber. 24, 3940.

Schicht bildete. Ich leitete über das Magnesium einen lebhaften, mittelst langer Schichten von Aetzkali und gebranntem Kalk gut getrockneten Ammoniakstrom anhaltend, bis er in vorgelegtem Wasser rückstandslos verschwand (alle Luft verdrängt) — und erhitzte dann das Rohr in einem guten Ofen für Elementaranalysen, von vorne nach rückwärts schreitend.

Bei einem ersten Versuch wurde alles Magnesium (Präparat A) gleichmässig auf Rothgluth erhitzt. Das vorn befindliche Metall entzündete sich zuerst und ging die Verbrennung unter lebhafter Feuererscheinung in ca. 42 Secunden über die ganze Länge der Magnesiumschicht. Mit der Entzündung strömte massenhaft leicht brennbares Gas (Wasserstoff) durch das Absorptionswasser für das Ammoniak und zwar noch längere Zeit, nachdem die Verbrennung unsichtbar geworden war, bis schliesslich der sehr zurückgegangene Gasstrom offenbar nur allein der Zersetzung des Ammoniaks durch die relativ hohe Temperatur entstammen konnte.

Das Verbrennungsrohr war in Folge von Siliciumbildung, soweit das Magnesium gereicht hatte, schwarzbraun geworden; doch liess sich der Magnesiumstickstoff nach vorsichtigem Zerbrechen des am besten noch ziemlich heissen Rohres (weil die Luftfeuchtigkeit dann wenig schadet) unschwer und beinahe vollständig vom Glase ablösen — in langen, lockern, von dunkler Substanz ganz oder so gut wie ganz freien Stengeln oder Brocken. Magnesiumstickstoffpulver entsteht bei richtigem Verfahren nur sehr wenig.

Das Stickstoffmagnesium bildete eine poröse, leichte, lichtgelbliche, dabei schwach grünstichige Masse. Sie war auf der Oberfläche stark orange geflammt, wogegen die Bruchflächen wesentlich keine solche Färbung zeigten.

Der Stickstoff- und Magnesiumgehalt einer scheinbar ganz einheitlich hellgelblichen Partie des Präparates stimmten, soweit zu erwarten, auf die reine Verbindung Mg_3N_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
Stickstoff	28,00	27,82	27,86 %
Magnesium	72,00	70,63	70,93 „ .

Bei einem weiteren Versuch mit Magnesium A im Ammoniakstrom wurden, vorne beginnend, 0,1 Meter der 0,7 Meter langen Metallpulverschicht stark, der Rest nur mässig erhitzt.

Die Entzündung trat ein wie beim ersten Versuch; sie überschritt das stark erhitzte Metall, pflanzte sich aber dann viel langsamer fort und erreichte das entgegengesetzte Ende der Pulverschicht erst in 2 Minuten 10 Secunden; auch war der Lichteffect bei der Verbrennung ein geringerer. Nach der eigentlichen Verbrennung wurde noch eine halbe Stunde in gleicher Weise weiter erhitzt. Der stark erhitzte Theil des Glasrohres hatte sich auch hier geschwärzt, der andere Theil aber kaum sichtlich verändert. Das Aussehen des Stickstoffmagnesiums war im Ganzen sehr ähnlich dem des vordem beschriebenen Präparates. Doch zeigten die hoch erhitzten Partieen reichlich mehr orangefarbene Einmischung, als die andern gleichförmig hellgelben Theile.

Stickstoffgehalt dieser Theile gefunden 27,23, 27,18 %.

Ein in übereinstimmender Weise mit Magnesium B ausgeführter Versuch verlief auch nahezu gleich. Das Präparat hatte etwas mehr Grünstich.

Stickstoffgehalt der weniger hoch erhitzten Theile: 27,23, 27,47 %.

Die Untersuchung verschiedener Präparate ergab, wie schon aus dem Vergleich der ersten mit später angeführten Bestimmungen folgt, nicht ganz unerhebliche Differenzen im Stickstoffgehalt. Auf seine Menge scheint übrigens die Einmischung von orangefarbener Substanz (s. oben), soweit im Ganzen ersichtlich, keinen grossen Einfluss zu haben.

Nachfolgende Daten betreffen sub a) unter stärkerer, sub b) unter mässiger Erhitzung dargestellte Theile desselben Magnesiumstickstoffpräparats. (Die Feuererscheinung ging hier über die 0,7 Meter lange Magnesiumschicht in 2 Minuten 8 Secunden). Den letzten Theilen war fast keine, den ersten relativ viel orangene Substanz eingemischt.

Stickstoff gefunden: a) 28,14, 28,16 %. b) 28,06, 28,33 %.

Bei der Darstellung des Stickstoffmagnesiums währt die direct ersichtliche, zuerst nur oberflächliche Verbrennung des Metalls blos kurze Zeit, dann geht jedoch die Reaction in tiefer gelegene Theile.

Magnesiumpulver A, 0,7 Meter lange Schicht, wurde im Ammoniakgas wie bei den letzten Versuchen erhitzt, aber das Erhitzen der mittleren Theile unterbrochen, sobald die direct sichtbare Verbrennung (1 Minute 4 Secunden Wegezeit) auf-

gehört hatte. Im Uebrigen ungeändertes Verfahren. Der mittlere Theil des Rohrinhalts bestand jetzt in der Hauptsache aus noch intactem, doch dunkler aussehendem Metall und hatte sich nur mit einer Kruste Magnesiumstickstoff umgeben, wogegen der vordere und hintere Theil durch und durch in diesen Körper übergegangen waren. Nicht anders verlief ein mit Magnesium B, sonst in Gleichem ausgeführter Versuch.

Die Analyse des I) vorderen, III) hinteren und II) mittleren Theils der ursprünglichen Magnesiumschicht (B) brachte folgende Resultate:

I. a) Viel orangene Substanz aufweisendes,
b) nahezu unvermischt hellgelbliches Stück.

a) Stickstoff	gefunden	27,57	27,20 %.
b) Magnesium	„	69,23	69,64 „.
Stickstoff	„	28,30	28,03 „.

III. Hellgelbliche Verbindung:
Stickstoff gefunden 27,45 %.

II. Magnesium von dunklem Aussehen, soweit zu erkennen, frei von Stickstoffmetall:
Stickstoff gefunden 3,32 %.

Die gänzliche Azotirung des Magnesiums ist übrigens in einigen Fällen nicht gelungen, obschon für ausreichend hohe Temperatur gesorgt war. Auf etliche Punkte kommt es an. Das Metallpulver muss im Glasrohr locker liegen, was dadurch erreicht wird, dass das horizontal gehaltene Rohr ein paar Mal um die Längsachse gewendet wird. Dann ist für reichlich überschüssiges Ammoniak zu sorgen — besonders mit Eintritt der Feuererscheinung. Die Verbrennung durchdringt sonst das Metallpulver nicht — und merkwürdiger Weise wird dann das scheinbar so gut wie unveränderte Magnesium inactiv, so dass es im Ammoniakstrom nicht mehr verbrannt werden kann.

Dagegen gelingt eine rückstandlose Azotirung des Magnesiumpulvers bei lockerer Vertheilung desselben, überschüssigem Ammoniak und natürlich der erforderlichen Temperatur, soweit bisherige Erfahrung lehrt, ganz sicher. Das Präparat besitzt, wenigstens sehr angenähert, die von der Theorie erheischte Zusammensetzung.

Viel langsamer als mit Ammoniak reagirt erhitztes Magnesium bekanntlich mit dem Stickstoff[1]) selbst, so auch beim Arbeiten im Verbrennungsrohr.

Zuerst habe ich die Magnesiumverbindung in Eprouvetten dargestellt und ihren Stickstoffgehalt, welcher aus der Gewichtszunahme abgeleitet worden war,[1]) auch titrimetrisch festgestellt.

---

[1]) Ber. 24, 3940 u. 3944.

Die Azotirung verlief in der von V. Merz beobachteten Weise:

Stickstoffgehalt zweier Präparate:

a) gefunden 26,46 26,23 %.
b) „ 26,79 27,09 „.

Bei der directen Azotirung im Verbrennungsrohr nahm ich nur 10—12 Grm. Magnesiumpulver (wegen des umständlicheren Arbeitens mit Stickstoff) und ein wenig mehr denn halb so langes Rohr wie früher (Magnesiumschicht ca. 0,35 Meter lang). Nach der Verdrängung aller Luft durch reinen, trocknen Stickstoff, erhitzte ich zur Rothgluth. Die zunächst sehr lebhafte Gasabsorption (schnelles Zurücksteigen von vorgelegtem Wasser bei unterbrochenem Gasstrom) nahm nach ein paar Stunden ersichtlich ab und hörte nach 7—8 Stunden so zu sagen auf. Der so erhaltene Magnesiumstickstoff sah nicht gleichmässig aus, resp. er besass stellenweise eine hellgelbliche, stellenweise eine dunkelgraue Körperfarbe.

Nicht anders beschaffen war die Magnesiumverbindung einer zweiten Darstellung nach demselben Verfahren.

Der Stickstoffgehalt verschiedener dunkelgrauer Theile betrug 20,90 % und 24,30 %, von gelblicher Substanz 25,17 %.

Merkwürdiger Weise azotirt sich das Magnesium weit einheitlicher, wenn der Stickstoff nicht durch das Verbrennungsrohr strömt, sondern — bei sonst ungeändertem Verfahren — in das einseitig zugeschmolzene Rohr geleitet wird. Ohne Zweifel stagnirt unter solchen Umständen der Stickstoff bei einem grossen Theil des Magnesiums länger, was wohl von Belang sein muss.

Derart bereiteter Magnesiumstickstoff bildet eine lichtgelbliche, schwach graugrünlichstichige Substanz mit stellenweiser Orangefärbung der Oberfläche und event. auch der Bruchflächen. Er liess sich vom Verbrennungsrohr in Stengeln ablösen, doch nicht so leicht und vollständig, als das Präparat des Ammoniakverfahrens, bildet wie dieses eine leichte, lockere, indessen doch etwas festere, dichtere Masse.

Der Stickstoffgehalt zweier verschiedener Präparate a) und b), allerdings für ausgewählte Substanz bestimmt (innere Theile), thut dar, dass die Azotirung des Magnesiums auch mit Stickstoff selbst nahezu reines Nitrid, Mg_3N_2, liefern kann.

Gefunden a) 26,80 27,09 % Stickstoff.
„ b) 27,26 27,43 „ „

Mit Wasser reagirt der Magnesiumstickstoff ungemein leicht[1]) und er ist daher für längere Zeit nur in ganz luftdicht

[1]) Bekanntlich kann sich das Wasser mit Magnesiumstickstoff bis zum Sieden erhitzen. Durch ein Stängelchen dieses Stoffs geräth nicht zu

schliessenden Gefässen ohne Zersetzung aufzubewahren. Dagegen verhält er sich zahlreichen anderen Stoffen gegenüber, so zu Phenol, Triphenylphosphat, Benzylchlorid, Benzoësäureanhydrid u. s. w., wenig activ. Die Darstellung reiner Derivate dieser Stoffe in einigermassen leidlicher Ausbeute ist bisher noch nicht gelungen.

Zürich, Universitätslaboratorium; Abtheilung des Herrn Prof. V. Merz.

Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins;

von

R. Otto, A. Rössing und J. Tröger.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, welche die Darstellung wohlcharakterisirter Sulfinsäureester bezweckten und zu der Auffindung einer derartigen Verbindung, des Methyläthers der β-Naphtalinsulfinsäure, führten, haben die ersten Beiden von uns[1]) in Gemeinschaft mit dem Letzteren eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die geeignet erscheinen, unsere Kenntnisse über einige der den Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins zu ergänzen und erweitern, weshalb dieselben, soweit sie nicht wohl in den Rahmen einer demnächst zu veröffentlichenden abschliessenden Abhandlung über Sulfinsäureester hineinpassen, im Nachstehenden kurz vorweg besprochen werden mögen.

Darstellung der Chloranhydride der α- und β-Naphtalinsulfonsäure.

Es zeigte sich, dass, wenn man nach B. Maikopar[2]) zur Darstellung der Chloride äquimolekuläre Mengen Phosphorpentachlorids und sulfonsauren Salzes auf einander einwirken lässt, neben Naphtalinsulfonchlorid ein in Benzol unlöslicher

---

vieles Wasser, etwa in einer Eprouvette, fast sofort in stürmisches Kochen, wobei Ammoniak in grosser Menge ausgestossen wird.

Die Ueberführung von elementarem Stickstoff in sein Trihydrür kann auch auf diesem Wege bequem gezeigt werden. V. M.

[1]) R. Otto u. A. Rössing: Zur Frage der Tautomerie bei den Sulfinsäuren. Ber. 25, 230.

[2]) Ueber einige Abkömmlinge der α- und β-Naphtalinsulfonsäuren, Z. Ch. 1869, 710.

Körper auftritt — oft in beträchtlicher Menge — der bei nochmaliger Behandlung mit Phosphorchlorid in Sulfonsäurechlorid verwandelt wird.[1]) Wir empfehlen deshalb zur Darstellung der Chloranhydride auf jedes Molekül sulfonsauren Salzes $1^1/_2$ Moleküle Phosphorchlorids anzuwenden, die Verbindungen im Kolben bis zur Vollendung der Reaction gelinde zu erwärmen, nach dem Erkalten das Reactionsprodukt in kaltes Wasser einzutragen und das darin Unlösliche, nachdem es durch Auswaschen hinreichend gereinigt und an der Luft getrocknet worden ist, durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin es sich leicht und völlig schon bei gewöhnlicher Temperatur löst, zu reinigen.

Den Schmelzpunkt für das Chlorid der α-Naphtalinsulfonsäure fanden wir bei 66°, für das Chlorid der β-Säure bei 76°, übereinstimmend mit den Angaben von B. Maikopar (a. a. O.).[2])

Darstellung der α- und β-Naphtalinsulfinsäure.

Statt nach E. Gessner's Vorgange[3]) zur Darstellung der Sulfinsäuren die Chloranhydride der Sulfonsäuren in Alkohol mit Natriumamalgam zu behandeln, dürfen wir als viel expeditivere und eine bessere, fast quantitative Ausbeute gebende Methode die Reduction jener Verbindungen nach dem Vorgange von R. Otto und R. Schiller in weingeistiger Lösung mittelst Zinkstaub empfehlen.[4]) Man trägt zu dem Zwecke das Chlorid langsam in den in einem geräumigen Kolben befindlichen und anfangs gelinde erwärmten dünnen Brei aus Alkohol und etwa der dreifachen theoretischen Menge Zinkstaub ein, die Masse erforderlichen Falls durch jeweiligen Weingeistzusatz in der gehörigen Consistenz erhaltend. Nachdem man das Reactionsprodukt anhaltend mit einem Ueberschuss einer wässrigen Sodalösung im Wasserbade behandelt hat, trennt man die sich ergebende Lösung von dem Ungelösten und entzieht dem Verdunstungsrückstande das sulfinsaure Salz durch siedenden Weingeist, worin sowohl das α- wie auch das β-Salz leicht auflöslich ist.

Beide Säuren werden aus nicht zu verdünnter Lösung

---

[1]) Die Natur dieses Produktes haben wir nicht ermittelt. Die zu den Versuchen benutzten sulfonsauren Salze haben wir theils von Kahlbaum, Berlin, theils von Witte, Rostock, bezogen.

[2]) F. Krafft u. A. Roos (Ueber Sulfonsäureester, Ber. 25, 2255) haben neuerdings den Schmelzpunkt für das β-Chlorid zu 76°—77° angegeben. Ihr Präparat war durch Destillation unter genügend vermindertem Luftdruck gereinigt worden.

[3]) Zur Kenntniss der Naphtalinsulfinsäuren. Ber. 9, 1500.

[4]) Eine neue Darstellungsweise der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure. Ber. 9, 1584.

ihrer Natriumsalze durch Salzsäure in Gestalt von kleinen Nadeln gefällt, von welchen die der β-Säure leichter wasserlöslich sind als die der α-Säure. Diese schmelzen bei 84°—85°, jene bei 105°. E. Gessner (a. a. O.) giebt hinsichtlich des Schmelzpunktes der α-Säure nur an, dass dieser erst bei „hoher Temperatur" läge.

Uebergiesst man die α-Säure mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich diese nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei sehr gelindem Erwärmen schön blau, welche Farbe bei weiterem Stehen in ein schmutziges Grün (Olivengrün) umschlägt. Die β-Säure färbt unter gleichen Bedingungen die Schwefelsäure schön grün.

Durch nascenten Wasserstoff (Zink und Salzsäure) werden die Sulfinsäuren leicht zu Mercaptanen reducirt, gleichzeitig entsteht immer etwas Disulfid, indem die Mercaptane mit den unveränderten Sulfinsäuren im Sinne der Gleichung:

$$3\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\H\end{matrix}\Big\} = 2H_2O + 2\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\Big\}S_2$$

reagiren, und weil die Disulfide durch den nascenten Wasserstoff nur schwer in Sulfhydrate verwandelt werden.[1]) Zink, im Zustande von Zinkstaub angewandt, erzeugt aus den Disulfiden Zinkmercaptide:

$$\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\Big\}S_2 + Zn = \begin{matrix}(C_{10}H_7)_2\\Zn\end{matrix}\Big\}S_2,$$

aus denen durch mineralische Säuren dann die Mercaptane abgespalten werden können, alles Verhältnisse, die denen völlig sich an die Seite stellen, die von dem Einen von uns schon längst für die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe nachgewiesen worden sind.

Verhalten der Sulfinsäuren in siedendem Wasser.

Kocht man die Sulfinsäuren, am besten mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser, so zerlegen sie sich, analog den Sulfinsäuren der Benzol- und Toluolreihe unter gleichen Bedingungen[2]), in Sulfonsäuren und sogenannte Disulfoxyde, Ester von Thiosulfonsäuren, gemäss der Gleichung

---

[1]) Maikopar (a. a. O.) erhielt bei der Reduction von β-Naphtylsulfonchlorid mit Zinn und Salzsäure in Folge dieser Verhältnisse statt des Mercaptans das Disulfid (Schmelzp. 136°) und sah dieses irrthümlicher Weise für das Sulfhydrat an (vergl. O. Billeter, Ueber organische Sulfocyanverbindungen. Ber. 8, 463).

[2]) Vergl. u. A. C. Pauly u. R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Toluoldisulfoxyds. Ber. 10, 2181.

$$3\,C_{10}H_8SO_2 = C_{10}H_8SO_3 + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\Big\} S$$

Naphtylsulfinsäure — Naphtylsulfonsäure — Naphtylester der Thionaphtylsulfonsäure (Naphtyldisulfoxyd).

Die Zersetzung vollzieht sich in einigen Stunden.

a) Das aus der α-Naphtylsulfinsäure unter diesen Umständen erhaltene wasserunlösliche Disulfoxyd krystallisirte aus Alkohol in weissen Blättchen, die sich am Lichte schön schwefelgelb färbten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 104°—106°. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbte sich diese Verbindung schmutzig grün, das in der Säure ungelöst Bleibende nahm eine schmutzig braune Färbung an.

Gefunden 18,7 % Schwefel. Die Verbindung $C_{20}H_{14}S_2O_2$ enthält 18,3 % Schwefel.

Gegen ätzende Alkalien verhielt sich das Disulfoxyd analog z. B. dem Benzoldisulfoxyd. Wie dieses beim Kochen mit concentrirter Kalilauge leicht in Phenyldisulfid und benzolsulfinsaures Kalium [1]), so wird die entsprechende Naphtylverbindung ebenso leicht unter denselben Bedingungen in α-Naphtyldisulfid und α-naphtylsulfinsaures Kalium, gemäss der Gleichung:

$$3\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\Big\} S + 4\,KaOH = 4\,C_{10}H_7SO_2Ka + (C_{10}H_7)_2S_2 + 2\,H_2O$$

gespalten. Das auf diese Weise aus dem Disulfoxyd erhaltene, in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche α-Naphtyldisulfid schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von A. Schertel, bei 85°.[2]) Die alkalische Lösung gab mit Salzsäure eine reichliche Fällung von bei 84°—85° schmelzender α-Naphtylsulfinsäure.

In der sauren wässrigen Flüssigkeit, die sich beim Kochen der α-Naphtylsulfinsäure neben Disulfoxyd ergab, war nach Abtrennung dieser Verbindung die gleichzeitig entstandene α-Naphtylsulfonsäure enthalten. Sie hinterblieb beim Eindunsten der Lösung als strahlig krystallinische Masse. Das aus dem Natriumsalz dieser Säure dargestellte Chlorid gab, übereinstimmend mit der Angabe von Maikopar (a. a. O.), bei 150° schmelzendes Amid der α-Naphtylsulfonsäure.

b) Das aus der β-Naphtylsulfinsäure, wie unter a angegeben wurde, erhaltene wasserunlösliche Disulfoxyd, der Naphtyläther der β-Thionaphtylsulfonsäure, krystallisirte aus Alkohol, worin es sich in der Hitze leicht löste, in kleinen weissen Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 106°—108°

[1]) R. Otto u. A. Rössing, Die Produkte der Verseifung der Thiosulfonsäureester. Ber. 19, 1235.

[2]) Ueber Naphtylsulfhydrat und Zweifach-Schwefelnaphtyl. Ann. Chem. 132, 91.

lag. Sie färbten sich, wie die entsprechende a-Verbindung, am Lichte gelb und wurden dieser entsprechend durch concentrirte Kalilauge leicht in Sulfinsäuresalz und, übereinstimmend mit der Angabe von O. Billeter (a. a. O.), bei 132° schmelzendes β-Naphtyldisulfid zerlegt.

Analyse des Disulfoxyds: Gefunden: 68,6% Kohlenstoff und 4,6% Wasserstoff. Die Formel $C_{20}H_{14}S_2O_2$ verlangt 68,6% Kohlenstoff und 4,0% Wasserstoff.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verhielt sich die Verbindung ähnlich dem α-Naphtyldisulfoxyd, sie färbte die Säure anfangs schön, dann schmutzig grün.

Die beregte Umwandlung der Sulfinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren vollzieht sich sehr langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Säuren mit wässriger Salzsäure stehen lässt. Kochte man aber die Sulfinsäuren, wenn auch nur mit verdünnter Salzsäure, so resultirten neben Sulfonsäuren in Alkohol unlösliche, auch in heissem Eisessig kaum sich lösende, harzige Produkte, die je nach ihrer Natur durch Kalilauge, wie die Disulfoxyde, in Disulfide und sulfinsaures Alkali zerlegt oder aber durch das Agens nicht oder kaum verändert wurden, wahrscheinlich Condensationsprodukte der Disulfoxyde darstellten, wie sie unter Umständen auch aus anderen Sulfinsäuren neben Sulfonsäuren sich bilden.[1])

Verhalten der Sulfinsäuren gegen Halogene.

a) Gegen Brom. „Leitet man über eine wässrige Lösung von β-Naphtalinsulfinsäure Bromdampf, so wird als weisses Pulver eine Brom-β-Naphtalinsulfinsäure abgeschieden. Baryumsalz körnig, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Entwässertes Salz 19,92% Ba.“ Diese Angabe von E. Gessner, die sich in dessen Abhandlung: „Zur Kenntniss der Naphtalinsulfinsäuren“ findet[2]), widerspricht so sehr der schon im Jahre 1867 von dem Einen von uns für die Benzolsulfinsäure[3]) nachgewiesenen Thatsache, dass die Sulfinsäuren durch Brom wie auch durch Chlor in Halogenanhydride von Sulfonsäuren verwandelt werden, dass es angezeigt erschien, den Versuch zu wiederholen. Dabei hat sich denn, wie vorauszusehen war, gezeigt, dass unter allen Umständen die β-Naphtalinsulfinsäure durch das Agens nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2H + Br_2 = HBr + C_{10}H_7SO_2Br$$

in das Bromid der β-Naphtalinsulfonsäure verwandelt wird.[4])

---

[1]) Vergl. u. A. R. Otto u. A. Rössing: Weitere Beiträge zur Kenntniss aromatischer Thiosulfonsäuren. Ber. 24, 3882.

[2]) Ber. 9, 1500.

[3]) R. Otto: Ueber die benzolschweflige Säure. Ann. Chem. 141, 365.

[4]) Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns davon, dass

Zuerst liessen wir auf eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der β-Naphtalinsulfinsäure Brom in Gestalt von Bromwasser einwirken. Es schied sich sofort ein gelblichweisser Niederschlag ab, der in Sodalösung völlig unlöslich war und durch Behandlung mit siedendem wässrigen Ammoniak sich in einen bromfreien Körper verwandeln liess, der die Eigenschaften des Amids der β-Naphtalinsulfonsäure besass. Sein Schmelzpunkt lag bei 212°—213°; der Schmelzpunkt für β-Naphtalinsulfonamid wird von Cleve[1]) und Maikopar[2]) zu 212° angegeben. Des weiteren wurde eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der β-Naphtalinsulfinsäure mit Salzsäure und dann die reichliche Mengen ungelöster Sulfinsäure enthaltende Flüssigkeit mit Bromwasser in geringem Ueberschuss versetzt. Nach einigem Stehen wurde mit Natriumcarbonat übersättigt. Es blieb ein weisser Körper ungelöst, der schon in der Kälte in Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther reichlich auflöslich war, aus einem Gemenge von Petroläther und Benzol in Prismen krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 96°—97° lag, und wiederum aus dem Bromid der Naphtylsulfonsäure bestand. Durch siedendes wässriges Ammoniak liess sich auch dieses Bromid leicht in bei 212°—213° schmelzendes Amid überführen.

Das von Gessner analysirte Baryumsalz wird naphtylsulfonsaures Baryum gewesen sein, das aus dem zunächst entstandenen Bromid der Säure sich neben Brombaryum gebildet haben konnte. Wenn Gessner in diesem seinem Salz übereinstimmend mit dem wasserfreien Salze einer gebromten Sulfinsäure 19,92 % Baryum (berechnet 20,2 %) gefunden hat, während wasserfreies naphtylsulfonsaures Baryum 24,8 % Baryum verlangt, so ist dieses wohl nur auf einen analytischen Fehler zurückzuführen.

Die α-Naphtylsulfinsäure verhält sich gegen Brom der β-Säure durchaus analog. Das Produkt der Einwirkung von Bromwasser auf die in Wasser suspendirte α-Säure gab an eine kalte Lösung von Soda nichts ab und bestand aus α-Naphtylsulfonbromid. Es löste sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, krystallisirte aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in blättrigen Gebilden, die bei 88°—89° schmolzen. Durch wässriges Ammoniak wurde die Verbindung in α-Naphtalinsulfonamid (Schmelzp. 150°)[3]) übergeführt.

b) Gegen Jod. Auch gegenüber Jod verhalten sich die beiden Naphtalinsulfinsäuren wie die Sulfinsäuren der Benzolreihe, sie werden, wenn man das Agens in alkoholischer

Chlor wie Brom wirkt, aus den Naphtylsulfinsäuren α-, resp. β-Naphtalinsulfonchlorid erzeugt.

[1]) Bull. 25, 258. [2]) A. a. O.

[3]) Uebereinstimmend mit der Angabe von Maikopar (a. a. O.).

Lösung auf ihre Natriumsalzlösungen einwirken lässt, in Jodide der Sulfonsäuren verwandelt.[1])

Beide Jodide sind wasserunlösliche, schön gelb gefärbte Niederschläge. Das β-Jodid ist dunkler gefärbt, als das der α-Säure und wird erst nach Wochen beim Liegen an der Luft, indem es sich dunkler, schliesslich chokoladenbraun färbt, unter Jodabspaltung zerlegt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93°—94°. Das α-Jodid ist, ähnlich den Jodiden der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure, weit leichter zersetzbar, färbt sich an der Luft innerhalb weniger Tage dunkler und lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, die schon wenig oberhalb 50° unter starker Bräunung und Jodabspaltung beginnt.

Gefunden: 39,4 % und 39,77 % J; $C_{10}H_7SO_2J$ verlangt 39,75 % Jod.[2])

In ihrem chemischen Verhalten zeigten die Jodide völlige Analogie mit den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe.

Durch wässriges Ammoniak wurden sie, und zwar unter ähnlichen Erscheinungen wie die Jodide der Benzolreihe, in der Hitze schnell gelöst. Die Lösungen enthielten neben Jodammonium die Amide der α-, resp. β-Naphtalinsulfonsäure (Schmelzpunkt 150°, resp. 212°).

Ganz anders reagirte auf die Jodide wässrige Kalilauge. Unter der Einwirkung dieses Agens wurden die Jodide keineswegs in Kaliumsalze der Naphtalinsulfonsäuren, sondern in Salze der Sulfinsäuren verwandelt, indem gleichzeitig eine partielle Oxydation des Jodkaliums zu Kaliumjodat stattfand:

$$3C_{10}H_7SO_2J + 6KaOH = 3C_{10}H_7SO_2Ka + 2KaJ + KaJO_3 + 3H_2O.^3)$$

Versetzte man die kalische Flüssigkeit, die sich aus der Einwirkung der Lauge auf die Jodide ergab, langsam mit Salzsäure, so fand — Beweis dafür, dass dieselbe neben Sulfinsäuresalz Jodid und Jodat enthielt — Regeneration von gelbem Jodid statt, indem das beim Zusammentreffen der freigemachten Jodsäure und Jodwasserstoffsäure sich bildende Jod auf die Sulfinsäure oder das Sulfinsäuresalz reagirte. Wurde aber die kalische Flüssigkeit zuvor mit Natriumamalgam behandelt, wodurch das Jodat zu Jodid reducirt wurde, dann machte Salzsäure aus der Lösung entweder die Sulfin-

---

[1]) R. Otto u. J. Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren. Ber. 24, 478.

[2]) Zur Jodbestimmung wurden die Jodide in einer alkoholischen Lösung von reinem Aetznatron gelöst, die Lösung nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure angesäuert und dann mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen.

[3]) In der citirten Abhandlung über Jodide aromatischer Sulfonsäuren muss es auf S. 482 statt: $3C_7H_7SO_2J + 6KaOH + 3C_7H_7SO_2K$ etc. heissen: $3C_7H_7SO_2J + 6KaOH =$ etc. etc.

säuren oder als Reductionsprodukt derselben Sulfhydrate — unter Umständen neben Sulfinsäuren — frei.[1])

Diesen Versuchen gegenüber erscheinen auch diese Jodide, ähnlich den Jodiden der Benzolsulfonsäure und ihrer Homologen, als Verbindungen, welche die Erscheinung der Tautomerie (Desmotropie) zeigen. Gegen Ammoniakflüssigkeit verhalten sie sich wie die anderen Halogenanhydride von Sulfonsäuren, wie Verbindungen von der Constitution:

$\begin{matrix} \mathrm{I} \\ \mathrm{R} \\ {}^{\mathrm{VI}}\mathrm{O} \\ \mathrm{S}\mathrm{O} \\ \mathrm{J} \end{matrix}$, gegen Kalilauge wie Verbindungen der Formel $\begin{matrix} \mathrm{I} \\ {}^{\mathrm{IV}}\mathrm{R} \\ \mathrm{SO} \\ \mathrm{OJ} \end{matrix}$,

jene hexavalenten, diese quadrivalenten Schwefel enthaltend.[2])

Auch gegen sogen. molekulares Silber verhielten sich die Jodide analog den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe.[3])

15 Grm. des Jodides der α-Säure wurden in niedrig siedendem Benzin mit einem grossen Ueberschuss von molekularem Silber unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Als nach mehreren Tagen das gelbe Jodid verschwunden war und statt dessen die Flüssigkeit reichliche Mengen farbloser kleiner Krystalle aufwies, wurde filtrirt. Das Filtrat hinterliess eine sehr geringe Menge krümliger Krystalle, die aus α-Naphtyldisulfoxyd (Schmelzp. 104°—106°) bestanden. Das in Petroläther Unlösliche (U) trat an Wasser eine reichliche Menge α-Naphtalinsulfonsäure ab (nachgewiesen durch Ueberführung in bei 60° schmelzendes Chlorid und Amid vom Schmelzp. 150°) und dann an Weingeist die Hauptmenge des bei der Reaction entstandenen Disulfoxydes ab, aber auch noch einen namhaften Antheil von Naphtylsulfonsäure. Das auf diese Weise erhaltene Disulfoxyd verhielt sich wie das aus der Sulfinsäure durch Kochen mit Wasser entstandene Disulfoxyd.

Der Versuch mit 10 Grm. des Jodides der β-Säure, der analog dem mit α-Jodid angestellt wurde, führte zu ganz entsprechenden Resultaten; es ergaben sich als Zersetzungsproducte Jodsilber, β-Disulfoxyd und β-Sulfonsäure, die zum grössten Theil dem in Petroläther unlöslichen Theile der Reactionsproducte (U) durch Weingeist entzogen wurden. Das Disulfoxyd, welches bei 106°—108° schmolz, gab bei der Verseifung mit Kalilauge bei 108° schmelzende Sulfinsäure und ein Naphtyldisulfid, dessen Schmelzp. bei 132° gefunden wurde.

---

[1]) Wie oben angegeben wurde, reducirt Wasserstoff in statu nascendi die Sulfinsäuren zu Mercaptanen. Natriumamalgam bewirkt diese Reduction weit langsamer als Zink und Salzsäure.

[2]) A. a. O. S. 486 u. 487.

[3]) A. a. O. S. 483 u. 484.

Das aus einem Theile der Sulfonsäure dargestellte, sehr schwer lösliche, bei 120° getrocknete Baryumsalz enthielt 24,8% Baryum. Naphtylsulfonsaures Baryum enthält 24,9% Baryum.

Das aus einem anderen Theil der Säure mittelst des Chlorids dargestellte Amid zeigte den Schmelzp. 212°—213°.

Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man auch hier wohl am ungezwungensten annehmen, dass zunächst das Jodid[1]) nach Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7SO_2J + 2\,Ag = 2\,AgJ + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\C_{10}H_7SO_2\end{matrix}\right\}$$

unter Austritt des Jodatoms in ein Disulfon verwandelt wird, und dass dies intermediäre Produkt als nicht existenzfähige Verbindung sich sofort weiter nach Gleichung:

$$3\left.\begin{matrix}C_{10}H_2SO_2\\C_{10}H_7SO_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}S + 2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\C_{10}H_7SO_2\end{matrix}\right\}S$$

in Disulfid und das Anhydrid der entsprechenden Naphtylsulfonsäure verwandelt. Dieser zum grösseren Theile in dem in Petroläther Unlöslichen (U) verbleibend, geht dann endlich bei der Behandlung mit Weingeist in Sulfonsäure über.

α-Naptylmethylsulfon: $C_{10}H_7.SO_2.CH_3$ bildet sich leicht nach der R. Otto'schen Methode durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-naphtylsulfinsaurem Natrium und Jodäthyl in alkoholischer Lösung während mehrerer Stunden.[2]) Das Sulfon, dessen Schmelzpunkt zwischen 102°—103° liegt, ist in Wasser unlöslich, löst sich reichlich in heissem Alkohol, noch reichlicher in Benzol.

Gefunden 15,7% S; $C_{10}H_7.SO_2.CH_3$ verlangt 15,3% Schwefel.

Die Ergebnisse der von Herrn Dr. Luigi Brugnatelli vorgenommenen krystallographischen Untersuchung hat mir dieser wie folgt mitgetheilt.

Krystalle aus Essigäther und aus einer Mischung von Essigäther und Alkohol.

Sie sind wasserhell, durchsichtig, farblos und stark demantglänzend. Eine hellgelbliche Farbe, welche manche Krystalle zeigen, darf wohl einer Verunreinigung zugeschrieben werden. Die Krystalle sind gewöhnlich tafelartig nach der Basis und nach der a-Axe lang gestreckt ausgebildet; manchmal haben sie prismatischen Habitus ebenfalls nach der a-Axe.

---

[1]) In der mehrfach citirten Abhandlung über Jodide muss es auf S. 484 statt: $2(C_7H_7SO_2J) + Ag_2 = 2\,Ag$ etc.: $2(C_7H_7SO_2J) + Ag_2 = 2\,AgJ$ etc. und statt

$$3(C_7H_7SO_2)_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S + 2\,C_7H_7SO_3\Big\}O:$$

$$3(C_7H_7SO_2)_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S + 2\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_7H_7SO_2\end{matrix}\right\}O \quad \text{heissen.}$$

[2]) Man reinigt den nach dem Verjagen des Alkohols bleibenden, in Wasser unlöslichen Theil des Reactionsproduktes, der das Sulfon repräsentirt, nach dem Auswaschen mit kalihaltigem Wasser, zur Entfernung von etwas beigemengtem Jod, durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Krystallsystem: Rhombisch.

a : b : c = 0,9249 : 1 : 0,7550.

Beobachtete Formen: {001}.{100}.{010}.{011}.{111}.

	Beobachtet:	Berechnet:
(100) : (111)	56° 55′	*
(111) : (11$\bar{1}$)	83° 56′	*
(001) : (111)	47° 59′	48° 2′
(111) : (1$\bar{1}$1)	60° 36′	60° 39′
(010) : (111)	59° 42′	59° 41′
(011) : (111)	33° 1′	33° 5′
(011) : (001)	36° 55′	37° 3′
(011) : (010)	52° 57′	52° 57′.

Es wurde keine Spaltbarkeit beobachtet. Die optische Axenebene ist parallel {100}. Die erste Mittellinie ist parallel b.

β-Naphtylmethylsulfon: $C_{10}H_7.SO_2.CH_3$, aus β-naphtylsulfinsaurem Natrium und Jodmethyl nicht minder leicht als die entsprechende α-Verbindung sich bildend. Schmelzp. 142°—143°. Aus Weingeist, worin die Verbindung, wie auch in Benzol, reichlich löslich ist, krystallisirt sie in kleinen glänzenden Blättchen, die sich in Wasser nicht lösen.

Gefunden 63,5 % Kohlenstoff und 5,1 % Wasserstoff. Die Formel $C_{10}H_7SO_2CH_3$ verlangt 64,1 % Kohlenstoff und 4,9 % Wasserstoff.

Nach den Untersuchungen von L. Brugnatelli bildet das Sulfon sehr feine nadelförmige Krystalle, welche keine Winkelmessung erlauben. Sie sind stark glasglänzend, farblos und vollkommen durchsichtig. Mit der Loupe oder dem Mikroskope betrachtet, erweisen sie sich gebildet durch die Combination eines Prisma mit einer schiefen Basis. Die ebenen Winkel zwischen den Kanten

[110 : $\bar{1}$10] : [001 : 110] und [1$\bar{1}$0 : $\bar{1}\bar{1}$0] : [001 : 1$\bar{1}$0]

wurden unter dem Mikroskope gemessen und = (ungefähr) 81° gefunden. Die Auslöschung auf den Flächen [110] und [1$\bar{1}$0] ist vollkommen symmetrisch, und die Richtung derselben beträgt ungefähr 6° mit der Kante [110 : $\bar{1}$10] und im Sinne des stumpfen Winkels β. Die Krystalle können also mit Sicherheit dem monosymmetrischen System zugeschrieben werden.

α-Naphtyläthylsulfon: $C_{10}H_7SO_2.C_2H_5$, aus α-naphtylsulfinsaurem Natrium und Jodäthyl wie die vorigen Sulfone erhalten. Aus Alkohol in kleinen, bei 88°—89° schmelzenden Nadeln, die am Lichte sich gelblich färben, erhalten. Reichlich löslich in Weingeist, Essigäther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Gefunden 65,5 % Kohlenstoff, 5,8 % Wasserstoff und 13,9 % Schwefel.

Die Verbindung $C_{10}H_7SO_2C_2H_5$ enthält 65,5 % Kohlenstoff, 5,5 % Wasserstoff und 14,5 % Schwefel.

β-Naphtyläthylsulfon: $C_{10}H_7SO_2C_2H_5$, aus β-naphtylsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl dargestellt.[1]) In Wasser

[1]) Man übersättigt die in der Regel sauer reagirende Flüssigkeit, die durch Erhitzen der Agentien in Alkohol am Rückflusskühler sich ergiebt, vor dem Eindampfen mit Alkali, um etwa vorhandene freie Naphtylsulfinsäure in Salz zu verwandeln und so die Bildung secundärer Zersetzungsprodukte (Disulfoxyd etc.) zu verhindern.

unlöslich, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, wenig in siedendem Petroleumäther. Aus der Lösung in diesem bei langsamem Verdunsten in kleinen, undeutlichen, häufig zu Häufchen angeordneten Krystallen sich abscheidend. Schmelzpunkt: 43°—45°.

Gefunden 14,2% Schwefel. $C_{10}H_7SO_2C_2H_5$ enthält 14,5% Schwefel.

Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure;

von

Karl Elbs.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Elektrolyse von Fettsäuresalzen hatte ich aus der wässrigen Lösung von trichloressigsaurem Zink oder Natrium in befriedigender Ausbeute eine Substanz in farblosen Krystallen erhalten, welche bei Sonnenwärme in steter Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenoxychlorid und Salzsäure begriffen war und nicht getrocknet werden konnte. Die genaue quantitative Untersuchung musste deshalb abgebrochen und auf den Winter verschoben werden. Sämmtliche qualitative Reactionen wiesen unzweideutig darauf hin, dass der Körper entweder Trichlormethylalkohol $Cl_3C.OH$ oder ein einfaches Derivat desselben sei. Mit dem von Cloëz[1]) beschriebenen Trichloressigsäuretrichlormethylester $CCl_3.COO.CCl_3$, an dessen Entstehung man zunächst denken musste, stimmten die Eigenschaften nicht überein. Kürzlich ist nun über diese schwer zugängliche Substanz eine Veröffentlichung von R. Anschütz und W. O. Emery[2]) erschienen, worin die physikalischen Eigenschaften des reinen Trichloressigsäuretrichlormethylesters — zu chemischen Versuchen reichte das Material nicht aus — genau angegeben sind; danach erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die von mir vorläufig als Trichlormethylalkohol angesehene Substanz, deren Schmelzpunkt mit dem des von Anschütz und Emery gewonnenen Trichloressigsäuretrichlormethylesters übereinstimmt, nicht der freie Trichlormethylalkohol, sondern sein Trichloressigsäureester ist. Eine sichere Entscheidung werden die eingehenden Untersuchungen über die Elektrolyse der Trichlor- und Tribromessigsäure liefern, womit ich zur Zeit beschäftigt bin.

---

[1]) Cloëz, Ann. Chem. **60**, 259.
[2]) R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. **273**, 56—63.

Beiträge zur Kenntniss der polymeren Nitrile.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

VII. Abhandlung.[1])

Chemisches Verhalten einiger dimolekularen Nitrile;

von

P. S. Burns.

Die vorliegende Untersuchung schliesst sich an die früheren, über Dinitrile ausgeführten an. Sie beschäftigt sich erstens mit der Einwirkung von Säurechloriden, zweitens mit der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf die verschiedenen Dinitrile. Was die Nomenclatur anbetrifft, so habe ich zur Vereinfachung der Bezeichnung auf den Vorschlag von Prof. E. von Meyer statt der rationellen Namen:

„Imidopropionylcyanäthyl“,

„Imidoacetylcyanmethyl“,

die bequemeren und kürzeren:

„Dipropionitril“,

„Diacetonitril“

gebraucht. Abgesehen davon, dass Missverständnisse ausgeschlossen sind, giebt eine derartige Nomenclatur vielmehr noch eine Andeutung über die Natur und die Herkunft der Körper. Die Bezeichnung der Derivate leitet sich von der der Stammkörper in der üblichen Weise ab, so ist z. B. der Körper, der durch Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid auf Diacetonitril entsteht, als „Dibenzoyldiacetonitril“ zu bezeichnen.

I. Einwirkung von Säurechloriden auf die dimolekularen Nitrile.

A. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dipropionitril.

Holtzwart[2]) untersuchte die Einwirkung von Acetylchlorid auf Diacetonitril in ätherischer Lösung. Er fand, dass sich beim Mischen ätherischer Lösungen dieser Körper ein Niederschlag bildete, der als aus einer Verbindung von 2 Mol.

[1]) Sechste Abhandlung s. dies. Journ. 42, 1.

[2]) Dies Journ. [2] 38, 343.

Diacetonitril und 1 Mol. Acetylchlorid bestehend angesehen werden konnte. — Durch Einwirkung von Wasser zersetzte sich die Substanz in einen sauerstofffreien Körper, $C_8H_9N_3$, Chlorammonium und Essigsäure. — Ich stellte nun den analogen Versuch mit Benzoylchlorid und Dipropionitril an, in der Erwartung eines gleichartigen Verlaufes desselben. Wie sich zeigte, war aber die Reaction in diesem Falle eine ganz andere. Es wurde folgendermassen verfahren:

11 Grm. (= 1 Mol.) Dipropionitril wurden in alkohol- und wasserfreiem Aether gelöst und hierzu 14 Grm. (= 1 Mol.) Benzoylchlorid gefügt. Hierbei war jedoch nicht, wie bei dem analogen Holzwart'schen Versuche, eine Reaction bemerkbar. Die Mischung wurde nun am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang erhitzt, der Rückflusskühler sodann entfernt und noch eine weitere Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aether verdampft war. Beim Abkühlen krystallisirte die Masse. Sie wurde mit trocknem Aether gewaschen und in Wasser eingetragen, wobei sich eine weisse, krystallinische Masse abschied. Eine weitere Menge konnte beim Neutralisiren der bei der Reaction entstandenen Salzsäure erhalten werden. Der Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und in Form kleiner Nadeln vom Schmelzpunkt 199° erhalten. Er ist unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol und als schwache Basis in Säuren.

Die Analyse ergab folgendes:

0,0859 Grm. gaben bei 20° u. 756 Mm. Druck 9,7 Ccm. = 12,85 % N.

0,2274 Grm. gaben 0,6081 Grm. CO_2 = 72,95 % C u. 0,1378 Grm. H_2O = 6,73 % H.

Der Körper $C_{13}H_{14}N_2O$ enthält:

C = 72,89 %, H = 6,54 %, N = 13,08 %.

Die Reaction hat also in der Weise stattgefunden, dass 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. Dipropionitril auf einander eingewirkt haben unter Abscheidung von 1 Mol. Salzsäure und Bildung von Benzoyl-Dipropionitril gemäss nachstehender Gleichung:

$$C_6H_{10}N_2 + C_6H_5COCl = C_6H_9N_2 . CO . C_6H_5 + HCl.$$

Salzsaures Salz. Der Körper löst sich leicht in Salzsäure und bleibt beim Verdunsten der Lösung in grossen

Prismen als Hydrochlorat mit 1 Mol. Salzsäure zurück. Das Salz wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und so in kleinen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 225° unter Zersetzung schmolzen. In Alkohol sind sie leicht löslich, durch Wasser werden sie theilweise in die freie Base und Salzsäure zerlegt. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes.

0,2347 Grm. Substanz gaben 0,1301 Grm. Chlorsilber (AgCl) = 13,71 % Chlor.

Der Körper $C_{13}H_{14}N_2O$. HCl enthält 13,97 % Chlor.

Salpetersaures Salz. Die Base ist leicht löslich in starker Salpetersäure und bildet mit ihr ein Mononitrat, das beim Verdunsten der Salpetersäure in dünnen Blättchen zurückbleibt und durch Wasser wie das salzsaure Salz zersetzt wird.

0,1495 Grm. der Substanz gaben bei 19° und 759 Mm. Druck 20 Ccm. = 15,31 % N.

Der Körper $C_{13}H_{14}N_2O$. HNO_3 enthält 15,16 % N.

Das Benzoyl-Dipropionitril ist ein sehr beständiger Körper, der weder durch concentrirte Salzsäure noch durch Kalilauge, selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160°, angegriffen wird.

Die Versuche, durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und essigsaurem Phenylhydrazin zu einem Oxim, resp. Hydrazon des Benzoyl-Dipropionitrils zu gelangen, waren ohne Erfolg, ein Beweis, dass die Carbonyl-Gruppe im Benzoyldipropionitrile nicht als Ketongruppe, das heisst beiderseitig an Kohlenstoff gebunden, vorhanden sein kann. Die Versuche wurden wie folgt angestellt.

Molekulare Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Benzoyl-Dipropionitril wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Hinzufügen von Wasser blieb das Benzoyldipropionitril unverändert zurück, wie der Schmelzp. 199° zeigte. Eine Wiederholung des Versuches im zugeschmolzenen Rohre unter Erhitzung auf 130° ergab ebenso wenig ein Oxim. — Zur Gewinnung eines Hydrazons wurde in ganz analoger Weise unter Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin verfahren. Auch hier blieb der Versuch ohne Erfolg.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyl-Dipropionitril.

Mischt man in einem Probierröhrchen melekulare Mengen von Phosphorpentachlorid und Benzoyl-Dipropionitril, so beginnt bald eine heftige Reaction unter Entwicklung von Salzsäuregas und Bildung von Phosphoroxychlorid.

Neutralisirt man nach Beendigung derselben die zurückbleibende Säure mit Ammoniak, so bleibt ein weisser, krystallinischer Körper ungelöst zurück. Durch zweimaliges Umkrystallisiren, erst aus Alkohol, dann aus Petroläther, wird er in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 97° erhalten. Wie die Analyse zeigt, enthält der Körper ein Atom Chlor an Stelle des Hydroxyls.

0,1115 Grm. Substanz gaben bei 23° und 770 Mm. Druck 12,2 Ccm. = 12,47 % N.

0,1380 Grm. Substanz gaben 0,0855 Grm. Silberchlorid = 15,32 % Chlor.

Der Körper $C_{13}H_{13}N_2Cl$ enthält:

12,04 % N und 15,26 % Cl.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids verläuft also nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{14}N_2O + PCl_5 = C_{13}H_{13}N_2Cl + HCl + POCl_3.$$

Salzsaures Salz. Die Substanz löste sich leicht in Salzsäure. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich grosse Krystalle des salzsauren Salzes ab. Letzeres ist leicht löslich in Alkohol. Wasser zersetzt es theilweise in das ursprüngliche Chlorid und Salzsäure.

0,1320 Grm. Substanz gaben 0,1402 Grm. Silberchlorid = 26,26 % Chlor.

Der Körper $C_{13}H_{13}N_2Cl \cdot HCl$ enthält 26,39 % Chlor.

Erhitzt man das Chlorid: $C_{13}H_{13}N_2Cl$ im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 160°, so wird es völlig in das ursprüngliche Benzoyl-Dipropionitril, $C_{13}H_{14}N_2O$, wieder umgewandelt, wie der Schmelzp. 199° und das Aussehen des Reactionsproduktes beweist. Lässt man auf dem Wasserbade einige Stunden alkoholische Kalilauge auf das Chlorid $C_{13}H_{13}N_2Cl$ einwirken, so scheidet sich KCl ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich beim Neutralisiren mit Salzsäure ein weisser Niederschlag ab, der in Aether, Alkohol und Petroläther sehr leicht löslich ist. Ebenso wird er von Säuren aufgenommen, dagegen nicht von Wasser.

Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde er in schönen, warzenförmigen Krystallaggregaten vom Schmelzp. 55° erhalten. Wie die Analyse zeigt, ist er aus dem Chlorid durch Substitution des Chloratomes durch die Aethoxylgruppe, C_2H_5O, entstanden: $C_{13}H_{13}(OC_2H_5)N_2$.

0,1154 Grm. Substanz gaben bei 18° und 753 Mm. Druck 11,6 Ccm. = 11,5% N.

0,1578 Grm. Substanz gaben 0,4282 Grm. CO_2 = 74,00% C; und 0,1102 Grm. H_2O = 7,75% H.

Der Körper $C_{15}H_{18}N_2O$ enthält:

C = 74,38%, H = 7,43%, N = 11,57%.

Salzsaures Salz. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung erhält man das salzsaure Salz der Aethoxylverbindung in langen, dicken Prismen, die sich leicht in Alkohol lösen und von Wasser theilweise zersetzt werden.

0,1829 Grm. Substanz gaben 0,0932 Grm. Silberchlorid = 12,6% Chlor.
Der Körper $C_{15}H_{18}N_2OHCl$ enthält 12,74% Cl.

Um die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf das Aethoxylderivat kennen zu lernen, erhitzte ich eine geringe Menge desselben damit auf 160° im geschlossenen Rohre. Beim Oeffnen desselben war der Geruch nach Chloräthyl deutlich wahrnehmbar, und beim Neutralisiren der salzsauren Lösung mittelst Ammoniak schied sich ein weisser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 199° schmolz, ein Zeichen, dass sich analog der Zersetzung des Chlorides das Benzoyl-Dipropionitril regenerirt hatte.

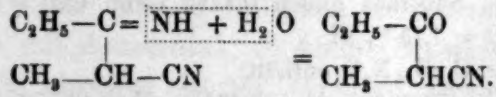
Constitution des Benzoyl-Dipropionitriles.

Das dimolekulare Propionitril besitzt (nach E. von Meyer, dies. Journal 38, 336) die Constituion:

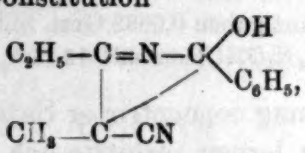
$$\begin{array}{l} C_2H_5-C=NH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-C-H\,.\,CN \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf diesen Körper sind von vornherein zwei Substitutionsmöglichkeiten zu berücksichtigen: entweder wird das Imidwasserstoffatom oder das Methinwasserstoffatom ersetzt gedacht. Betrachten wir den letzteren Fall zuerst. Das in dieser Weise entstehende Ben-

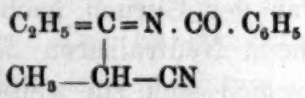
zoylderivat wäre ein Keton und nach allen bisherigen Erfahrungen zur Oxim- und Hydrazonbildung befähigt. Der vorliegende Körper lässt diese Eigenschaft aber, wie beschrieben, vermissen. Ferner wäre die Imidgruppe noch als solche vorhanden und müsste bei der Einwirkung von Säuren durch Sauerstoff ersetzt werden, wie dies z. B. bei der Ausgangssubstanz, dem Dipropionitril der Fall ist:



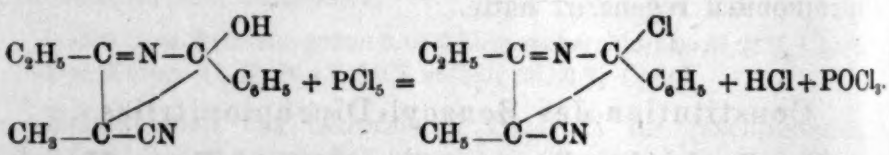
Im Gegensatz hierzu zeigt sich aber das vorliegende Benzoylderivat als ein sehr beständiger Körper. Aus diesen beiden Gründen ist also die Annahme einer Substitution des Methinwasserstoffatoms durch Benzol zu verwerfen und dem Körper wahrscheinlich die Constitution



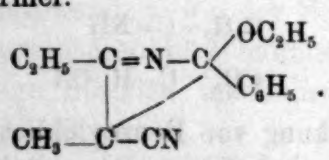
unter Annahme einer molekularen Umlagerung aus



entstanden, beizulegen. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Das durch alkoholisches Kali erhaltene Aethoxylderivat erhält dann die Formel:



Unter Annahme dieser Formeln sind auch die Rückverwandlungen des Chlorids und des Aethoxylderivates in das Benzoyl-Dipropionitril einfach zu erklären.

Isobenzoyl-Dipropionitril. Um zu sehen, ob durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumdipropionitril derselbe oder ein isomerer Körper entstünde, wie bei der Einwirkung desselben Chlorides auf das freie Dipropionitril, wurde folgender Versuch angestellt.

Natriumdipropionitril, wie es im Gemisch mit Cyannatrium durch Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl in ätherischer Lösung erhalten wird, wurde in Petroläther suspendirt und hierzu eine ebensolche Lösung der berechneten Menge von Benzoylchlorid hinzugesetzt. Sofort trat unter Abscheidung von Natriumchlorid heftige Reaction ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein klares, strohgelbes Oel, das in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Benzol dagegen löslich war. Es konnte nicht destillirt werden. Eine Stickstoffbestimmung wies in der That auf den erwarteten isomeren Körper hin.

0,2544 Grm. Substanz gaben bei 18° und bei 759 Mm. Druck 29,7 Ccm. = 13,46% N.

Die Substanz $C_6H_9N_2 . C_6H_5CO$ enthält 13,08% N.

Die Zusammensetzung und Bildung des Körpers ist aus folgender Gleichung ersichtlich[1]):

$$\begin{array}{l} C_2H_5-C=NH \\ \quad\quad | \\ CH_3-C-Na \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ COCl \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5-C=NH \\ \quad\quad | \\ CH_3-C-COC_6H_5. \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array}$$

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dipropionitril.

Acetylchlorid wirkt in ähnlicher Weise wie Benzoylchlorid auf Dipropionitril in ätherischer Lösung ein. Zur Darstellung des Acetylderivates wurden 11 Grm. Dipropionitril in trocknem Aether gelöst und hierzu 8 Grm. Acetylchlorid hinzugefügt. Sofort trat Reaction ein unter Abscheidung eines dicken Oeles, welches in Aether wenig löslich, in Alkohol und Wasser unter stark saurer Reaction (in Folge der Salzsäure) leicht löslich war. Beim Neutralisiren mit Sodalösung wird es aus der wässrigen Lösung als rothes Oel gefällt. Durch Kochen der äthe-

[1]) Vergl. die analoge Reaction des Jodmethyls, über welche Bouveault (Bull. 4, 635) berichtet hat.

rischen Lösung des Oeles mit Thierkohle wird es fast farblos erhalten. Es kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Säuren.

0,2600 Grm. Substanz gaben bei 16° und bei 757 Mm. Druck 40,9 Ccm. = 18,26 % N.

Das Acetyl-Dipropionitril $C_6H_9N_2COCH_3$ enthält 18,42 % N.

B. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diacetonitril.

17 Grm. Diacetonitril (1 Mol.) wurden in trocknem Aether gelöst, und hierzu 56 Grm. Benzoylchlorid (2 Mol.) gegeben. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde die Mischung auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung der Salzsäure erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Zur völligen Beseitigung des Benzoylchlorids wird sie mit wenig Alkohol gewaschen und hierauf zur Entfernung des Chlorammoniums mit Wasser. Letzteres rührt von der Zersetzung eines Theiles des Diacetonitrils her. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden schliesslich schöne lange, gelblich weisse Nadeln vom Schmelzp. 158° erhalten. Die Krystalle waren unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, sehr wenig in kaltem.

0,1442 Grm. Substanz gaben bei 21° und 754 Mm. Druck 12,4 Ccm. = 9,71 % N.

0,1080 Grm. Substanz gaben 0,2958 Grm. CO_2 = 74,68 % C; und 0,0490 Grm. H_2O = 5,04 % H.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2O_2$ enthält:

74,48 % C, 4,82 % H und 9,65 % N.

Bei der Reaction, welche wie folgt verlief,

$$C_4H_6N_2 + 2C_6H_5COCl = C_4H_4N_2(COC_6H_5)_2 + 2HCl,$$

ist also Dibenzoyldiacetonitril gebildet.

Constitution des Dibenzoyldiacetonitrils.

Die Constitution des Dibenzoylderivates vom Diacetonitril folgt erstens aus seiner Zersetzung mittelst Schwefelsäure in Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon, Kohlendioxyd und Ammoniak, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-C=N-CO-C_6H_5 \\ | \\ CN-CH-CO-C_6H_5 \end{matrix} + 5H_2O = C_6H_5COOH + CH_3COOH + CH_3COC_6H_5 + CO_2 + 2NH_3,$$

und zweitens aus seiner Zersetzung mittelst Kalilauge in Cyanbenzoylaceton, wie weiter unten gezeigt wird. In Uebereinstimmung mit dieser Constitution steht auch das Verhalten des Körpers gegen alkoholisches Ammoniak und gegen Phenylhydrazin.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Dibenzoylacetonitril.

20 Grm. des Dibenzoyldiacetonitriles wurden mit 30 Ccm. einer 50procent. Schwefelsäure am Rückflusskühler 10 Minuten lang gekocht. Hierbei entwickelte sich Kohlendioxyd, das durch Einleiten in Kalkwasser nachgewiesen wurde. Nach dem Abkühlen wurde ein gleiches Volumen Wasser hinzugesetzt, und das Ganze der Destillation unterworfen. Hierbei ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das durch Ausschütteln mit wenig Aether und Verdunsten des letzteren isolirt ward. Durch Eiskühlung gelang es, dasselbe zur Erstarrung zu bringen. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 20°. Mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin gab es einen krystallinischen Niederschlag vom Schmelzp. 104°. Das liess keinen Zweifel mehr, dass das Oel Acetophenon war. — Beim Abkühlen der schwefelsäurehaltigen Lösung bildeten sich Krystalle, die nach Sublimation bei 120° schmolzen und identisch mit Benzoësäure waren. In derselben Lösung hatte sich auch Ammoniumsulfat gebildet. In dem Destillate konnte Essigsäure mittelst Eisenchlorid sowie arseniger Säure nachgewiesen werden.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Dibenzoyldiacetonitril.

α-Cyanbenzoylaceton. — Erhitzt man das Dibenzoyl-Diacetonitril auf dem Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge, so wird Ammoniak entwickelt. Dampft man den Alkohol ab, löst wieder in Eiswasser und neutralisirt die gut gekühlte Lösung mit Salzsäure, so wird ein weisser, krystallinischer Körper gefällt. Nach dem Abfiltriren wird das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wodurch noch mehr von dem Körper erhalten wird. Die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt und in feinen, langen, bei

74° schmelzenden Nadeln erhalten. Im Alkohol blieb Benzoësäure gelöst, die beim Verdampfen desselben und nach Sublimation den Schmelzp. 120° zeigte. Die Krystalle sind unlöslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien.

Analyse:

1. 0,1602 Grm. Substanz gaben 10,4 Ccm. N bei 17° u. 756 Mm. Druck = 7,49 % N.

2. 0,1202 Grm. Substanz gaben 7,9 Ccm. N bei 20° und 756 Mm. Druck = 7,47 % N.

0,1652 Grm. Substanz gaben 0,0786 Grm. Wasser = 5,26 % H und 0,4280 Grm. CO_2 = 70,65 % C.

Die Substanz $C_{11}H_9NO_2$ enthält:

C = 70,58 %, H = 4,81 %, N = 7,48 %.

Constitution von α-Cyanbenzoylaceton.

Die Constitution des Körpers ergiebt sich einmal aus seiner Bildung aus Dibenzoyldiacetonitril, sodann aus seiner Zersetzung durch Wasser in Benzoylaceton, Ammoniak und in Kohlendioxyd, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO{-}CH_3 \\ | \\ CH{-}COC_6H_5 \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CO{-}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}COC_6H_5 \end{matrix} + NH_3 + CO_2.$$

Einwirkung von Wasser.

Der Körper wurde in einem verschlossenen Rohre mit Wasser, welches durch wenige Tropfen Salzsäure angesäuert war, eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen war das Rohr mit weissen, bei 60° schmelzenden Krystallen angefüllt, welche als Benzoylaceton erkannt wurden. Auch war Ammoniak nachgewiesen, ferner Kohlendioxyd, entstanden durch Zersetzung des unbeständigen Zwischenproduktes:

$$\begin{matrix} CH_3{-}CO{-}CH{-}CO{-}C_6H_5 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$$ = Acetylbenzoylessigsäure.

Das Cyanbenzoylaceton hat die Eigenschaften einer starken Säure, ist löslich in Ammoniak und treibt aus Carbonaten die Kohlensäure.

Silberverbindung. — Fügt man eine alkoholische Lösung von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Säure und neu-

tralisirt mit wenigen Tropfen Ammoniak, so fällt bald eine feine, krystallinische Silberverbindung, deren Gehalt an Silber nach dem Trocknen bei 105° bestimmt wurde.

Analyse:

0,2388 Grm. des Salzes gaben 0,0872 Grm. Silber = 36,51% Ag.

Der Körper $C_{11}H_8NO_2Ag$ enthält 36,73% Ag.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Der Körper reagirt mit Ammoniak wie ein β-Diketon unter Bildung eines Imidokörpers nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO-CH_3 \\ | \\ CH-COC_6H_5 \\ | \\ CN \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C(NH).CH_3 \\ | \\ CH-CO-C_6H_5 \\ | \\ CN \end{array} + H_2O.$$

Das α-Cyanbenzoylaceton wurde eiue Stunde lang in einem verschlossenen Rohre auf 150° mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak erhitzt. Durch Abdampfen des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser wurde die Substanz in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 148° erhalten. Sie waren unlöslich in Säuren und in Alkalien, löslich in Aether oder Alkohol, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Analyse:

0,1180 Grm. Substanz gaben 15,6 Ccm. N bei 16° und 752 Mm. Druck = 15,25% N.

0,0972 Grm. Substanz gaben 0,0470 Grm. H_2O = 5,37% H und 0,2540 Grm. CO_2 = 71,26% C.

Die Verbindung α-Cyanbenzoylimidoaceton $C_{11}H_{10}N_2O$ enthält:

N = 15,05%, C = 70,96%, H = 5,37%.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das α-Cyanbenzoylaceton wurde in einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin gelöst, die mit wenigen Tropfen Essigsäure angesäuert war. Nach kurzem Kochen und Wiedererkalten schied sich ein krystallinischer Niederschlag in Form rhombischer Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzp. 189° hatten. Der Körper ist unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Säure und daraus wieder durch Zusatz von Wasser

fällbar. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Substanz in schönen Blättchen.

Analyse:

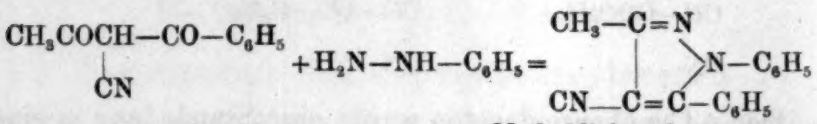
0,0866 Grm. Substanz gaben bei 19° und 754 Mm. Druck 12,6 Ccm. N = 16,59% N.

0,1716 Grm. Substanz gaben 0,0788 Grm. H_2O und 0,4978 Grm. CO_2 = 5,10% H und 78,95% C.

Der Körper $C_{17}H_{13}N_3$ enthält:

78,76% C, 5,01% H, 16,21% N.

Das α-Cyanbenzoylaceton reagirt also auf Phenylhydrazin wie ein β-Diketon unter Bildung eines Pyrazolderivates:



Methyldiphenylcyanpyrazol.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibenzoyldiacetonitril.

Das Dibenzoyldiacetonitril wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und in einem geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Verdampfen des Alkohols blieb eine krystallinische Masse zurück, die zwischen 90° und 97° schmolz. Sie konnte nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Zum grössten Theil war sie unlöslich in Alkohol, Aether und in Benzol. Mit Wasser trat Zersetzung ein. Ein Theil ging in Lösung, wurde aber nicht näher untersucht. Der in Wasser unlösliche Theil schmolz bei 149°—150°. Durch Auflösen desselben in heissem Wasser und langsames Erkaltenlassen wurde ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirender Körper erhalten, welcher bei 148° schmolz. Diese Suhstanz ist, wie die Analyse, der Schmelzpunkt und die Löslichkeit zeigt, identisch mit dem Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Cyanbenzoylacton entsteht.

Analyse:

0,1060 Grm. der Substanz gaben 14,2 Ccm. N bei 19° und 750 Mm. Druck = 15,19% N.

Die Substanz enthält 15,05% N, ihre Formel ist $C_{11}H_{10}N_2O$.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoyldiacetonitril.

Dieser Versuch wurde in derselben Weise angestellt, wie der mit α-Cyanbenzoylaceton, indem die Substanz mit einer mit etwas Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin erhitzt wurde. Beim Erkalten schied sich eine Substanz ab, die durch Umkrystallisiren in dünnen, rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 188°—188,5° erhalten wurde.

Analyse:

0,1474 Grm. Substanz gaben 21,4 Ccm. N bei 19° und 749 Mm. Druck = 16,44 % N.

0,1014 Grm. Substanz gaben 0,0484 Grm. H_2O = 5,31 % H und 0,2920 Grm. CO_2 = 78,53 % C.

Der Körper $C_{17}H_{13}N_3$ enthält:

78,76 % C, 5,01 % H, 16,21 % N.

Die Substanz war nach allen ihren physikalischen Eigenschaften identisch mit dem Körper aus α-Cyanbenzoylaceton.

Nach ihrer Bildung konnten die beiden Körper Isomere sein. Auch die Verschiedenheit in ihren Schmelzpunkten 188° bis 188,5° und 189°, die, obgleich klein, doch immer dieselbe war, konnte auf den Gedanken bringen, dass hier eine Isomerie vorliege. In diesem Gedanken wurde man bestärkt, wenn man an die bis ins Einzelne gehende grosse Aehnlichkeit des Antipyrins und des von Lederer kürzlich beschriebenen Isoantipyrins denkt. (Vergl. dies. Journ. 45, 91.)

Dass jedoch die beiden Körper nicht isomer sind, ergiebt sich aus Folgendem:

Erstens krystallisiren sie in derselben Form, nämlich in rhombischen Blättchen, zweitens ist ihre Löslichkeit in absolutem Alkohol dieselbe. Die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse wurde in der üblichen Weise ausgeführt.

	Körper vom Schmelzp. 188,5°.	Körper vom Schmelzp. 189°.
In 100 Ccm. absolutem Alkohol waren bei 20° gelöst:		
1.	0,088 Grm.	0,084 Grm.
2.	0,088 Grm.	0,087 Grm.

Monobenzoylderivat des Diacetonitrils.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 7,9 Grm. Benzoësäureäthylester zu 4 Grm. Natriumäthylat in trockenem

Aether gegeben. Nachdem die Mischurg eine Stunde lang auf 0° abgekühlt war, wurde sie mit einer ätherischen Lösung von 4,1 Grm. Diacetonitril versetzt, und hierauf das Ganze nach geringem Erwärmen auf dem Wasserbade zwölf Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wurde jetzt mit trockenem Aether gewaschen und in Eiswasser eingetragen, wobei sich ein reichlicher weisser Niederschlag bildete. Beim Ansäuren der Lösung mit Essigsäure fiel noch mehr von dem Körper. Der Niederschlag wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch er in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 82° erhalten wurde. Die Ausbeute betrug etwa 80 % der theoretischen. Die Krystalle waren leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Wasser. Der Körper ist Monobenzoyl-Diacetonitril, also isomer mit α-Cyanimidobenzoylaceton, das durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Cyanbenzoylaceton dargestellt worden war (siehe oben).

Analyse:

0,1378 Grm. Substanz gaben 18,4 Ccm. N bei 20° und 754 Mm. Druck = 15,15 % N.

0,0828 Grm. Substanz gaben 0,2146 Grm. CO_2 und 0,0421 Grm. H_2O = 70,68 % C und 5,64 % H.

Der Körper $C_{11}H_{10}N_2O$ enthält:

C = 70,96 %, H = 5,37 %, N = 15,05 %.

Die Reaction kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$C_6H_5COOC_2H_5 + C_2H_5ONa + C_4H_6N_2 = \begin{matrix} CH_3-C=NCOC_6H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CN \end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

$$CH_3-C\begin{matrix} NCOC_6H_5 \\ CHNaCN \end{matrix} + H_2O = CH_3-C\begin{matrix} NCOC_6H_5 \\ CH_2CN \end{matrix} + NaOH.$$

Wasser zersetzt die Natriumverbindung dieses Körpers ebenso wie die des Diacetonitriles.

Einwirkung von Salzsäure.

Da das Benzoyldiacetonitril mit Säuren erwärmt einen eigenthümlichen Geruch entwickelte, so wurde es in einem kleinen Kochfläschchen mit Salzsäure gekocht, und die flüchtigen Produkte in eine essigsaure Lösung von Phenylhydrazin

eingeleitet. Schon nach wenigen Minuten wurde die Phenylhydrazinlösung milchig, worauf sich bald ein krystallinischer Körper vom Schmelzp. 97° bildete, der mit dem Cyanacetonhydrazon identificirt wurde, welches Holtzwart aus Phenylhydrazin und dem Zersetzungsprodukte des Diacetonitrils erhielt. In der in der Kochflasche gebliebenen sauren Lösung wurden Ammoniak und Benzoësäure gefunden. Aus dieser Zersetzungsweise ergiebt sich die Richtigkeit der für diese Benzoylverbindung angenommenen Constitution. Die Spaltung in Cyanaceton, Ammoniak und Benzoësäure erhellt aus der Gleichung:

$$CH_3-C\begin{matrix}=NCOC_6H_5\\ CH_2CN\end{matrix} + 2H_2O = CH_3COCH_2CN + NH_3 + C_6H_5COOH.$$

C. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoacetodinitril:

$$C_6H_5C(NH)$$
$$|$$
$$CH_2CN.$$

Bei der Anstellung des Versuches wurde in analoger Weise verfahren, wie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dipropionitril. — 14 Grm. Benzoacetodinitril wurden in trocknem Aether gelöst und hierauf mit 14 Grm. Benzoylchlorid versetzt. Der Aether wurde dann abgedampft, uud die ganze Mischung auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Nach dem Erkalten wurde die krystallinische Masse erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildete der Körper kleine seidenglänzende Nadeln von hellgelber Farbe und dem Schmelzp. 250°. Er ist unlöslich in Aether, Alkohol, Säuren und Alkalien, merklich löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Analyse:

0,1061 Grm. gaben bei 24° u. 763 Mm. Druck 11 Ccm. N = 11,30% N.

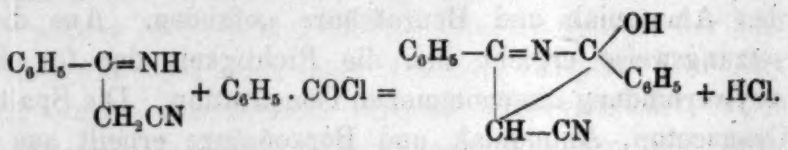
0,0649 Grm. Subst. gaben 0,0292 Grm. H_2O = 4,99% H u. 0,1837 Grm. CO_2 = 77,20% C.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O$ enthält aber 11,65% N, 77,42% C und 4,83% H.

Die Substanz ist sehr beständig, denn sie wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Kalilauge auf 160° nicht angegriffen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure

und wird durch Hinzufügen von Wasser wieder ausgeschieden, in concentrirter Salzsäure ist sie nicht löslich.

In Anbetracht ihrer grossen Beständigkeit gegen Salzsäure und Kalilösung besitzt sie wahrscheinlich eine ähnliche Constitution wie das Benzoyldipropionitril. Ihre Entstehung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

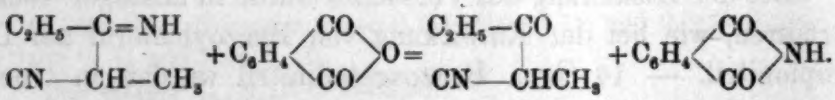


Das Benzoylbenzoacetonitril vereinigt sich nicht, wie das Benzoyldipropionitril, mit Säuren unter Bildung von Salzen.

Anhang.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Dipropionnitril.

Phtalsäureanhydrid reagirt leicht auf Dipropionitril unter Bildung von Phtalimid und α-Cyandiäthylketon, gemäss der Gleichung:



Für den Versuch wurden die beiden Ingredienzien in molekularen Mengen gemischt und in einer kleinen Kochflasche mässig erwärmt, wobei das flüchtige Cyandiäthylketon in reinem Zustande überdestillirte. Das Phtalimid blieb in der Flasche zurück. Das α-Cyandiäthylketon wurde durch seinen Siedepunkt $185^0 - 190^0$ identificirt, das Phtalimid durch seinen Schmelzp. 228^0 und seinen Stickstoffgehalt. Die Ausbeute an beiden Substanzen war fast die theoretische.

II. Einwirkung von Hydroxylamin auf die dimolekularen Nitrile.

A. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Diacetonitril.

Zu einer conc. wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde Diacetonitril gefügt. Die Substanz löste sich sofort unter Bildung einer schwefelgelben Flüssigkeit. Nach

einigem Stehen schieden sich lange Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 96° zeigten. Durch Ausziehen der ursprünglichen Lösung mit Aether wurde noch mehr von dem Körper erhalten. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die Substanz ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Benzol. Von Alkalien wird sie sehr leicht gelöst.

Analyse:

0,1088 Grm. Substanz gaben bei 15° und 753 Mm. Druck 27 Ccm. $N = 28{,}79\,\%$ N.

0,1590 Grm. Substanz gaben 0,0932 Grm. $H_2O = 6{,}51\,\%$ H und 0,2840 Grm. $CO_2 = 48{,}71\,\%$ C.

Der Körper $C_4H_6N_2O$ enthält:

28,5 % N, 6,12 % H, 48,97 % C.

Die Reaction verläuft unter Bildung von Cyanacetoxim und Chlorammonium nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-C=NH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_4OCl = \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CH_2-CN \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Einwirkung von kochendem Wasser auf Cyanacetoxim. Methylisoxazolonimid.

Das Cyanacetoxim $C_4H_6N_2O$ löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Steigert man die Temperatur des Wassers bis fast zum Siedepunkte, so beginnt eine lebhafte Reaction unter so starkem Aufwallen, dass das Wasser zu kochen scheint. Nach dem Verdunsten des Wassers auf dem Wasserbade hinterbleibt ein schwach roth gefärbtes Oel, das bald zu langen Prismen erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bildet der Körper federförmige Krystalle vom Schmelzp. 84°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse:

0,1414 Grm. Substanz gaben bei 12° und 753 Mm. Druck 34 Ccm. $N = 28{,}30\,\%$ N.

0,1180 Grm. Substanz gaben 0,0680 Grm. H_2O, d. i. 6,40 % H und 0,2144 Grm. $CO_2 = 48{,}86\,\%$ C.

Der Körper $C_4H_6N_2O$ enthält:

$C = 48{,}97\,\%$, $H = 6{,}12\,\%$, $N = 28{,}50\,\%$.

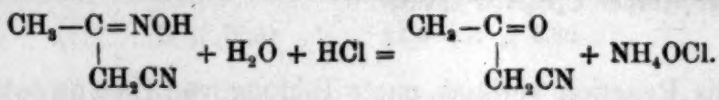
Wie die Analyse zeigt, bewirkt also das Erhitzen des Cyanacetoxims (Schmelzp. 96°) eine Umwandlung desselben in

einen isomeren Körper vom Schmelzp. 84°. Aus Gründen, die später mitgetheilt werden sollen, kann die Constitution beider durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Cyanacetoxim — Methyl-Isoxazolonimid.

Einwirkung von Salzsäure auf Cyanacetoxim $C_4H_6N_2O$. Schmelzp. 96°.

Aus dem Körper $C_4H_6N_2O$ vom Schmelzp. 96° wird durch Salzsäure beim Erhitzen salzsaures Hydroxylamin abgespalten. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das flüchtige Cyanaceton entweicht hierbei oder erleidet z. Thl. Zersetzung. Der Versuch selbst wurde wie folgt angestellt.

1 Grm. der Substanz wurde mit 10 Ccm. conc. Salzsäure einige Minuten lang erhitzt. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Diese wässrige Lösung reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Ein Versuch, das salzsaure Salz des Oxims durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung zu bilden, war ohne Erfolg.

Einwirkung von Salzsäure auf den Körper $C_4H_6N_2O$. Schmelzp. 84°.

Salzsäure zersetzt das Isomere des Cyanacetoxims vom Schmelzp. 84° ohne Bildung von salzsaurem Hydroxylamin. Der Versuch wurde genau in der obigen Weise ausgeführt.

Der Rückstand, der nach dem Eindampfen zur Trockne zurückblieb, reducirte nach dem Auflösen in Wasser nicht ammoniakalische Silbernitratlösung. Er bestand fast vollständig aus Chlorammonium, wie seine Flüchtigkeit und die Entwicklung von Ammoniak mittelst Kalilauge zeigten.

Salzsaures Salz des Körpers $C_4H_6N_2O$ vom Schmelzpunkt 84°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Körpers $C_4H_6N_2O$ vom Schmelzp. 84° wurde ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten. Dasselbe

ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die Analyse zeigt, dass es nur 1 Mol. Salzsäure enthält.

Analyse:

0,1020 Grm. Substanz gaben 0,1069 Grm. AgCl = 25,91 % Cl.

Der Körper $C_4H_6N_2OHCl$ enthält 26,39 % Cl.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die beiden Körper $C_4H_6N_2O$.

Essigsäureanhydrid wirkt sehr entschieden auf die beiden Substanzen. Mit dem Körper vom Schmelzp. 96° reagirt es nicht unter Bildung eines bestimmten Körpers, dagegen bildet der basische Körper vom Schmelzp. 84° ein krystallinisches Monoacetylderivat.

1 Grm. der bei 84° schmelzenden Substanz wurde in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst und hierauf schwach erwärmt. Es begann bald eine lebhafte Reaction und nach dem Erkalten hatte sich eine weisse, krystallinische Substanz ausgeschieden. Der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids wurde jetzt auf dem Wasserbade verdampft und die Substanz umkrystallisirt, erst aus heissem Wasser, dann aus Benzol. Aus letzterem krystallisirte sie in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 169°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse:

0,0944 Grm. Substanz gaben bei 13° und 759 Mm. Druck 16 Ccm. N = 20 % N.

Der Körper $C_4H_5N_2O.COCH_3$ enthält 20 % N.

B. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzoacetodinitril. — Phenylisoxazolonimid.

5 Grm. des Benzoacetodinitrils wurden in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach eintägigem Stehen dieser Lösung wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, und der Rückstand zur Beseitigung des beigemengten salzsauren Hydroxylamins und Chlorammoniums mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde dann aus heissem Benzol umkrystallisirt oder durch Petroläther aus der Benzollösung gefällt, wodurch er sich in feinen Nadeln ausschied. Die Krystalle aus Benzol zeigten den Schmelzp. 111°. Der Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Analyse:

0,0942 Grm. Substanz gaben bei 12° und 748 Mm. Druck 14,2 Ccm. N = 17,50 % N.

0,1020 Grm. Substanz gaben 0,0491 Grm. H_2O = 5,34 % H und 0,2516 Grm. CO_2 = 67,27 % C.

Der Körper $C_9H_8N_2O$ enthält:

17,50 % N, 5,00 % H, 67,50 % C.

Die Einwirkung findet in folgender Weise statt:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C=NH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_4OCl = C_9H_8N_2O + NH_4Cl.$$

Einwirkung von Salzsäure auf den Körper $C_9H_8N_2O$.

Concentrirte Salzsäure wirkt auf die Substanz $C_9H_8N_2O$ unter Bildung von Phenylisoxazolon ein. Für den Versuch wurde der Körper in concentrirter Salzsäure unter schwachem Erhitzen gelöst. Nach Verdampfung der Säure auf dem Wasserbade wurde der Körper mit Wasser gewaschen, um das beigemengte Chlorammonium zu entfernen. Hierauf wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in feinen, hellgelben, prismatischen Nadeln erhalten. Sie schmolzen unter Zersetzung zwischen 143° und 148°. Salzsaures Hydroxylamin wurde neben Chlorammonium nicht gefunden. Der Körper löst sich leicht in Alkalien zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Säuren wird er daraus wieder gefällt in Form kleiner Nadeln.

Analyse:

0,1588 Grm. Substanz gaben bei 13° und 745 Mm. Druck 12,4 Ccm. N = 9,04 % N.

0,1238 Grm. Substanz gaben 0,0478 Grm. H_2O, d. i. = 4,58 % H und 0,2790 Grm. CO_2 = 66,86 % C.

Der Körper $C_9H_7NO_2$ enthält:

67,08 % C, 4,34 % H, 8,7 % N.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_9H_8N_2O + H_2O + HCl = C_9H_7NO_2 + NH_4Cl.$$

Der so erhaltene Körper ist identisch mit einer Substanz, die von Claisen[1]) und von Obrégia[2]) bereits auf anderem

[1]) Ber. 24, 141.

[2]) Ann. Chem. 266, 329. Obrégia hat auch das oben beschriebene Phenylisoxazolonimid dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanacetophenon, legt ihm aber die ganz unwahrscheinliche Constitution:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C-CH_2 \\ \| \quad | \\ N \quad CO \\ \diagdown / \\ NH \end{matrix}$$

bei.

Wege dargestellt und als Phenylisoxazolon erkannt worden ist. Die Identität wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse und die Darstellung des unten beschriebenen Nitrosoderivates gezeigt.

Salzsaures Salz des Körpers $C_9H_8N_2O$. Die Substanz $C_9H_8N_2O$ giebt ein salzsaures Salz unter genau derselben Bedingung, wie der analoge, basische Körper $C_4H_6N_2O$, nämlich durch Sättigen seiner ätherischen Lösung mit Salzsäuregas. Das Salz krystallisirt in kleinen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse:

0,0894 Grm. Substanz gaben 0,0650 Grm. AgCl = 17,97 % Cl.
Der Körper $C_9H_8N_2O$. HCl enthält: Cl = 18,06 %.

Zur weiteren Identificirung der obigen Verbindung mit dem Claisen'schen Phenylisoxazolon wurde sie in ihr Nitrosoderivat übergeführt. Zu dem Zwecke wurde sie in verdünnter Kalilauge gelöst, und diese Lösung mit der erforderlichen Menge Natriumnitrits versetzt. Hierzu wurde verdünnte Schwefelsäure gesetzt, wodurch eine weisse Substanz ausfiel. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte der Körper den Schmelzp. 141°—143° unter Zersetzung. Die von Claisen aus Phenylisoxazolon erhaltene Nitrosoverbindung schmolz ebenfalls bei 143° unter Zersetzung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Körper $C_9H_8N_2O$.

Die Verbindung $C_9H_8N_2O$ giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, genau wie der analoge Methylkörper. Zu seiner Darstellung wurde die Substanz in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst und schwach erwärmt, hierbei fand starke Reaction statt. Beim Abkühlen schied sich eine krystallinische Substanz ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol in schneeweissen Flocken vom Schmelzp. 164° erhalten wurde. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

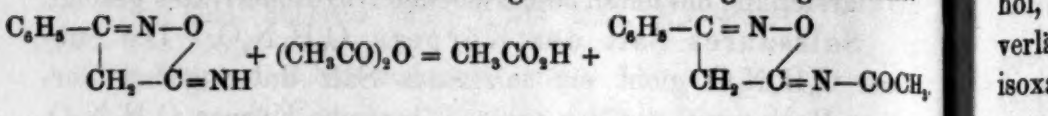
Analyse:

0,1350 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 16,2 Ccm. N = 14,03 % N.

0,1098 Grm. gaben 0,0482 Grm. H_2O = 4,87 % H und 0,2638 Grm. CO_2 = 65,52 % C.

Die Substanz $C_{11}H_{10}N_2O_2$ enthält:
13,86 % N, 65,34 % C, 4,95 % H.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Einwirkung von Brom auf den Körper $C_9H_8N_2O$.

In ätherischer Lösung absorbirt der Körper $C_9H_8N_2O$, genau wie der von Hanriot[1]) dargestellte Aethylkörper, zwei Atome Brom. 2 Grm. Substanz wurden in trockenem Aether gelöst, und hierzu eine ätherische Bromlösung so lange hinzugegeben, als noch Absorption stattfand. Es bildete sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der abfiltrirt, mit Aether gewaschen und über Kalk getrocknet wurde. Er ist unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Die Krystalle aus Chloroform schmolzen bei 128° bis 130° unter Zersetzung. Die Reaction ist eine einfache Addition, indem sich Phenylisoxazolonimid-Dibromid[2]) bildet.

$$C_9H_8N_2O + Br_2 = C_9H_8N_2OBr_2.$$

Analyse:

0,1960 Grm. Substanz gaben 0,2310 Grm. AgBr = 50,14 % Br.

0,2110 Grm. Substanz gaben bei 15° und 746 Mm. Druck 16 Ccm N = 8,71 % N.

Der Körper $C_9H_8N_2OBr_2$ enthält:
50,00 Br und 8,75 % N.

Kalilauge wirkt auf den Körper unter Abspaltung von Ammoniak ein, die Art der Zersetzung wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Wasser auf den Körper $C_9H_8N_2OBr_2$.

Ein Gramm des Dibromides wurde mit der hinreichenden Menge Wasser so lange erhitzt, bis völlige Zersetzung eingetreten war. Da die Substanz in Wasser nicht sehr löslich ist, so muss zu dem Versuche eine verhältnissmässig grosse Menge davon genommen werden, d. h. auf 1 Grm. Substanz ungefähr 500 Grm. Wasser. Beim Erkalten der Lösung fielen schwach gelbe Prismen aus. Die durch Umkrystallisiren aus ver-

[1]) Bull. [3] 5, 773 ff.

[2]) Ueber Constitution dieser und zugehöriger Verbindungen s. weiter unten.

dünntem Alkohol erhaltenen feinen Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 134°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wie die Analyse zeigt, verläuft die Reaction in der Weise, dass sich Phenylbromisoxazolon und Bromammonium bilden.

$$C_9H_8N_2OBr_2 + H_2O = C_9H_6NO_2Br + NH_4Br.$$

Analyse:

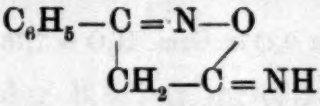
0,0558 Grm. Substanz gaben 0,0918 Grm. CO_2 = 44,87 % C und 0,0158 Grm. H_2O = 3,13 % H.

0,1472 Grm. Substanz gaben 0,1186 Grm. AgBr = 33,76 % Br.

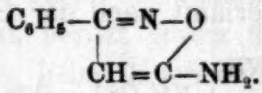
Der Körper $C_9H_6NO_2Br$ enthält:

C = 45,00 %, H = 2,5 %, Br = 33,3 %.

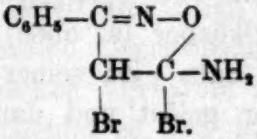
Constitution der obigen Bromkörper. Die Einwirkung von Brom auf das Phenylisoxazolonimid:



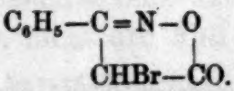
findet eine einfache Erklärung durch die Annahme einer tautomeren Form:



Das Bromadditionsprodukt erhält hiernach die Formel:



Durch die Einwirkung von Wasser bildet sich aus letzterem unter Abspaltung von Bromammonium Phenylbromisoxazolon:



Nach dieser Anschauung würde der Dibromkörper sein:

Phenylamidoisoxazolondibromid,

der Monobromkörper dagegen:

Phenylbromisoxazolon.

C. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dipropionitril.

Dipropionitril wurde zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gegeben. Unter Abscheidung einer öligen Substanz wurde die Lösung bald warm. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdampfen desselben hinterblieb ein klares, gelbes Oel, das nach einiger Zeit in langen Prismen erstarrte. Analysenrein wurde die Substanz erhalten durch Lösen in Aether une Fällen mit Petroläther. Schmelzp. 42°. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse:

0,2164 Grm. gaben bei 19° und 759 Mm. Druck 42 Ccm. N = 22,22 % N.

0,1750 Grm. gaben 0,1172 Grm. H_2O = 7,76 % H und 0,3694 Grm. CO_2 = 57,57 % C.

Der Körper $C_6H_{10}N_2O$ enthält:

N = 22,22 %, C = 57,14 %, H = 7,93 %.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5-C=NH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-CHCN \end{matrix} + NH_4OCl = C_6H_{10}N_2O + NH_4Cl.$$

Salzsaures Salz von $C_6H_{10}N_2O$. — Wie der analoge Phenyl- oder Methylkörper (s. oben) giebt auch diese Substanz ein salzsaures Salz. Zu seiner Darstellung wurde sie in trockenem Aether gelöst und dann Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Salz scheidet sich in feinen Nadeln ab. Es ist leicht löslich in Alkohol und Salzsäure, durch Wasser wird es theilweise in Salzsäure und die ursprüngliche Base zersetzt.

Analyse:

0,3389 Grm. Substanz gaben 0,2941 Grm. AgCl = 21,46 % Cl.

Der Körper $C_6H_{10}N_2OHCl$ enthält: 21,84 % Cl.

Chlorzinkdoppelsalz von $C_6H_{10}N_2O$. — Die Verbindung $C_6H_{10}N_2O$ bildet mit Chlorzink ein schön krystallinisches Produkt, das aus zwei Molekülen der Base und einem Molekül Chlorzink besteht.

Zu seiner Darstellung wird die Base mit einer Chlorzinklösung geschüttelt, wobei die Doppelverbindung sich ausscheidet. Aus heissem Wasser wird sie dann umkrystallisirt.

Eine Chlorbestimmung gab 18,62 % Chlor, der Körper $[C_6H_{10}N_2O]_2 . ZnCl_2$ enthält 18,30 % Chlor.

Der Körper $C_6H_{10}N_2O$ wurde zuerst vom Verfasser im Juli 1889 dargestellt, und seine Darstellung in diesem Journal mitgetheilt.

Auf anderem Wege, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Propionylpropionitril, wurde derselbe Körper später von Hanriot (Bull.) erhalten, der auch dessen weitere Erforschung sich vorbehalten hat. Seinem Wunsche entsprechend wurde dieselbe von mir nicht fortgesetzt.

Constitution der Körper, erhalten aus den Dinitrilen und Hydroxylamin.

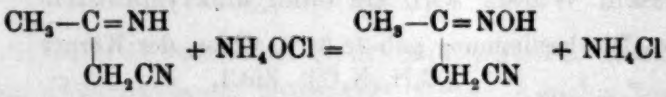
Die Verbindung, die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diacetonitril entsteht, besitzt gewiss die Constitution eines wahren Oxims, da sie beim Kochen mit Salzsäure salzsaures Hydroxylamin abgiebt und in Alkalien leicht löslich ist. Dass dagegen der gleich zusammengesetzte Körper vom Schmelzp. 84°, der aus dem Oxim durch Erhitzen mit Wasser erhalten wurde, eine andere Constitution besitzt, ist augenscheinlich seinem chemischen Verhalten nach eine Thatsache. Von dem Oxim unterscheidet er sich in folgenden Punkten:

1. Er giebt beim Kochen mit Salzsäure kein Hydroxylamin.
2. Er ist schwerer löslich in Alkalien.
3. Er giebt ein salzsaures Salz unter Bedingungen, unter welchen dies beim Oxim nicht der Fall ist.
4. Er bildet ein krystallinisches Acetylderivat. Unter derselben Bedingung giebt das Oxim ein nicht krystallisirendes Oel.

Das Diacetonitril besitzt die Constitution:

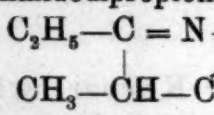
$$\begin{array}{l} CH_3-C=NH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2CN. \end{array}$$

Die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf dasselbe kann durch die Gleichung:



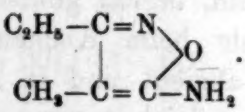
dargestellt werden, indem sich Oxydiacetonitril, d. i. Cyanacetoxim bildet. Die isomere Substanz und auch der entsprechende Phenylkörper besitzen sicherlich die folgende Constitution:

Sie sind als Methyl-, resp. Phenylisoxazolon anzusehen, worin ein Sauerstoffatom durch die Imidogruppe ersetzt ist. Dem entsprechenden Oximidodipropionitril kann gewiss auch die analoge Constitution:



beigelegt werden.

M. Hanriot[1]) betrachtet diesen Körper als Amidomethyläthylisoxazol und schreibt ihm folgende Constitution zu:



Dass diese drei Körper die gleiche Constitution haben, dass sie als Derivate einer und derselben Substanz angesehen werden können, zeigt folgende Zusammenstellung:

1. Sie geben sämmtlich unter den gleichen Bedingungen mit einem Molekül Salzsäure Salze.

2. Sie geben sämmtlich einander ähnliche Monoacetylderivate. Das Acetylderivat des Aethylkörpers wurde von Hanriot dargestellt.

3. Der Phenyl- und der Aethylkörper bilden je ein Dibromadditionsprodukt, das des letzteren wurde von Hanriot dargestellt. Auch der Methylkörper gab unter derselben Bedingung ein Dibromadditionsprodukt, da es aber ein Oel ist, das sich beim Erhitzen zersetzt, so konnte es nicht für die Analyse gereinigt werden.

[1]) Bull. **5**, 773.

4. Keiner der Körper spaltet mittelst Salzsäure salzsaures Hydroxylamin ab.

5. Sie sind entweder gar nicht oder sehr schwer löslich in Alkalien.

Der Phenyl- und der Aethylkörper sind darin unlöslich, der Methylkörper ist darin viel weniger leicht löslich, als in Wasser.

6. Die Dibromadditionsprodukte des Phenyl- und Aethylkörpers werden beide durch Wasser in derselben Weise zersetzt.

Dass jene drei aus den Dinitrilen mit Hydroxylamin hervorgehenden Körper die durch die obigen Formeln ausgedrückte Constitution besitzen, macht die Thatsache wahrscheinlich, dass der Phenylkörper beim Behandeln mit Salzsäure in Phenylisoxazolon übergeht. Der Methyl- und der Aethylkörper sind aber ihrem chemischen Verhalten nach wieder dem Phenylkörper so ähnlich, dass sie auch ihrer Constitution nach diesem analog sein werden.

III. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dinitrile.

Phenylhydrazin reagirt leicht auf die Dinitrile. Der Methyl- und der Phenylkörper geben hierbei beständige, krystallinische Produkte, der Aethylkörper dagegen ein sehr unbeständiges Oel.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetonitril. — Cyanacetonhydrazon.

Diacetonitril wurde mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung zusammen geschüttelt. Zuerst findet Lösung statt, bald aber scheidet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt und in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 97° erhalten wurde. Die Substanz war sehr beständig und bräunte sich nicht an der Luft und am Licht, wie dies der Fall war mit dem Körper, den Holtzwart (a. a. O.) erhielt.

Analyse:

0,1658 Grm. Substanz gaben bei 15° und 753 Mm. Druck 35,1 Ccm. N = 24,59 % N.

Die Substanz $C_4H_5N_2NHC_6H_5$ enthält: N = 24,20 %.

Die Reaction hat also in der Weise stattgefunden, dass sich Ammoniak und Cyanacetonhydrazon gebildet haben:

$$\begin{matrix} CH_3-C=NH \\ | \\ CH_2-CN \end{matrix} + NH_2.NH.C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3-C=N-NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2-CN \end{matrix} + NH_3.$$

Salzsaures Salz des Hydrazons. — Das Hydrazon löst sich leicht in Salzsäure. Durch Abdampfen erhält man das Salz in langen Prismen. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether wurde es gereinigt. Es bildet so feine Nadeln.

Analyse:

0,4478 Grm. Substanz gaben 0,3060 Grm. AgCl = 16,80 % Cl.

Der Körper $C_4H_5N_2.NHC_6H_5HCl$ enthält: 16,94 % Cl.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoacetodinitril. — Cyanacetophenonhydrazon.[1])

Bei diesem Versuche wurde genau wie beim vorigen verfahren, indem Benzoacetodinitril mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung geschüttelt, und das Reactionsprodukt aus Alkokol umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen prismatischen Nadeln schmolzen bei 121°.

Analyse:

0,0906 Grm. Substanz gaben bei 14° und 747 Mm. Druck 14 Ccm. N = 17,96 % N.

Die Substanz $C_9H_7N_2NHC_6H_5$ enthält: 17,87 % N.

Die Reaction geht also unter Bildung von Cyanacetophenonhydrazon und Ammoniak vor sich gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C=NH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5-C=N-NH-C_6H_5 \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_3.$$

---

[1]) Obrégia hat aus Cyanacetophenon mittelst Phenylhydrazin das entsprechende Hydrazon gewonnen, jedoch stimmen dessen Eigenschaften (Schmelzp. 134°—135°) nicht mit den hier beschriebenen überein.

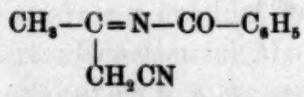
Schlussbetrachtung.

Am Schlusse dieser Arbeit scheint es mir nicht unangebracht zu sein, die allgemeinen Resultate derselben zusammenzufassen mit besonderer Rücksicht darauf, wie sich die drei verschiedenen Dinitrile gegen ein und dasselbe Reagens verhalten.

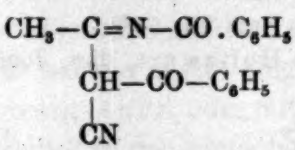
Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diacetonitril und Benzoacetonitril vollzieht sich unter genau denselben Bedingungen ganz verschieden, obgleich die beiden Körper sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass der letztere an der Stelle die Phenylgruppe hat, wo der erstere eine Methylgruppe enthält. Das Diacetonitril giebt sowohl ein Mono- wie ein Dibenzoylderivat, indem im ersteren Falle nur das Imidwasserstoffatom, im zweiten auch noch ein Methylenwasserstoffatom direct substituirt wird, meines Wissens ein in der chemischen Literatur einzigartiges Verhalten. — Das Benzoacetodinitril giebt nur ein Monobenzoylderivat, das sehr grosse Beständigkeit und offenbar eine vom Monobenzoyldiacetonitril verschiedene Constitution besitzt.

Das Dipropionitril verhält sich genau wie Benzoacetonitril, indem es auch nur ein Monobenzoylderivat bildet von derselben Beständigkeit wie Benzoylbenzoacetodinitril.

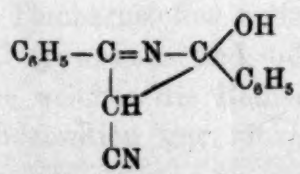
Die Aehnlichkeit und Verschiedenheit im Verhalten dieser Benzoylderivate findet ihren Ausdruck in folgenden Formeln:



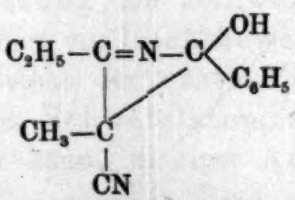
Monobenzoyldiacetonitril.



Dibenzoyldiacetonitril.

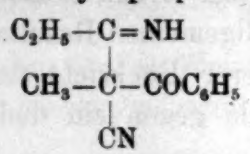


Benzoylbenzoacetodinitril.



Benzoyldipropionitril.

Das Wasserstoffatom der Aethylidengruppe $CH(CH_3)$ des Dipropionitriles kann ebenfalls durch Benzoyl substituirt werden, wie die Bildung von Isobenzoyldipropionitril zeigt.



Isobenzoyldipropionitril.

Hanriot und Bouveault haben gezeigt, dass dieses letztere Wasserstoffatom auch durch Alkyle ersetzbar ist.[1])

Die grösste Verschiedenheit zeigt sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Diacetonitril und Dipropionitril. Auf ersteres wirkt Acetylchlorid überhaupt nicht substituirend ein, sondern es bildet mit ihm nur eine Verbindung, die als aus 2 Mol. Diacetonitril und 1 Mol. Acetylchlorid bestehend angesehen werden kann und durch Wasser leicht unter Bildung eines Condensationsproduktes zersetzt wird[2]); — auf Dipropionitril reagirt es ähnlich wie Benzoylchlorid unter Bildung eines Monoacetylderivates.

Die Wirkungsweise von salzsaurem Hydroxylamin ist ebenfalls verschieden. Diacetonitril giebt mit ihm ein wahres Oxim, das durch Erhitzen mit Wasser in ein Imidoisoxazolonderivat übergeführt wird, Dipropionitril und Benzoacetodinitril geben sofort Abkömmlinge des Imidoisoxazolons.

Gegen Phenylhydrazin verhalten sich Diacetonitril und Benzoacetodinitril völlig gleich, indem in beiden Fällen Hydrazone resultiren.

---

[1]) Bull. **51**, 548.

[2]) Holtzwart, dies. Journ. [2] **39**, 239.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXV. Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets;

von

Ad. Claus.

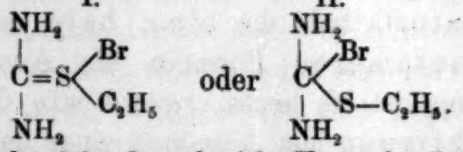
So bequem und so einfach es erscheinen mag, zur Erklärung der verschiedenen und verschiedenartigen Umsetzungen des Thioharnstoffs bald die eine, bald die andere der sogenannten tautomeren Formeln als Ausgangspunkt zu wählen, so wenig ist bis heute irgend wie der Nachweis für die Berechtigung zur Annahme einer derartigen Hypothese geliefert. Im Gegentheil! Für eine bestimmte Art von Umsetzung, welche gerade in den letzten Jahren wieder allgemeiner als synthetische Methode Anwendung gefunden hat, und für welche von ihren neueren Bearbeitern[1]) geradezu als selbstverständlich die unsymmetrische Imidothihydryl-Formel des Thioharnstoffs zu Grunde gelegt wird, — lässt sich einfach an der Hand der sicher festgestellten Thatsachen direct zeigen, dass der wirkliche Verlauf dieser Reaction die Annahme der asymmetrischen Structur durchaus nicht voraussetzt, dass er sich vielmehr ganz von selbst auf die gewöhnliche Diamidoformel des Harnstoffs mit der Thiocarbonylgruppe C=S zurückführt.

Die Reaction, die hier gemeint ist, betrifft diejenigen Condensationen, bei denen durch doppeltes Angreifen des reagirenden Moleküles einerseits am Schwefel, andererseits am einen Amidrest des Sulfoharnstoffmoleküles ein sog. Thiazolring gebildet wird. — Wie bei der zuerst eingehender studirten Reaction mit Monochloressigsäure, oder mit Monochloraceton u. s. w., enthält überhaupt in den einfacheren und durchsichtigeren Fällen derjenige Theil der reagirenden Substanz, welcher die Ringschliessung am Schwefelatom des Thioharnstoffes vermittelt, immer ein leichtbewegliches Halogenatom und offenbar besteht der erste Vorgang, ohne welchen die Betheiligung des Schwefelatomes an der Condensation gar nicht erfolgen kann, in einer Addition,

[1]) Vergl. Ann. Chem. 249, 1 ff. — 250, 257 ff. — 259, 228 ff.

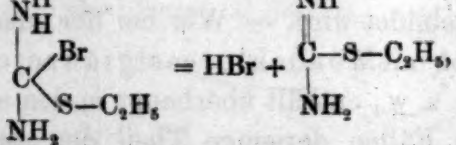
welche der Vereinigung des Thioharnstoffes mit einfachen Halogenalkylen durchaus analog ist. Für die Verbindungen der letzteren Art, zu deren Bildung bekanntlich der Sauerstoff-Harnstoff nicht fähig ist, hatte ich schon vor beinahe 20 Jahren, als ich die Additionsprodukte mit Bromäthyl und mit Jodäthyl zuerst entdeckt hatte, die Möglichkeit einer doppelten Auffassung entwickelt, wie sie in den folgenden zwei Formeln ihren Ausdruck findet:

I. II.



Heute glaube ich, dass beide Formeln ihre Berechtigung neben einander haben: Die erste Formel giebt dem Vorgang der Addition selbst, wie wir ihn uns in seinem Wesen vorzustellen haben, Ausdruck, und ihr entsprechen zweifellos diejenigen Additionsprodukte, resp. diejenigen Modificationen derselben, welche mit Silberoxyd basische Sulfinhydroxyde bilden. Durch Einwirkung anderer Agentien, oder auch von selbst, geht diese Modification I in die der Structurformel II entsprechende Form über, die immer intermediär entsteht, ehe der Verbindung der Halogenwasserstoff entzogen wird. Manche dieser Additionsprodukte scheinen in der That in beiden Formen neben einander zu existiren, doch müssen genauere Angaben in dieser Hinsicht noch vorbehalten bleiben.

Die durch Abgabe des Halogenwasserstoffs entsprechend der folgenden Gleichung:



sich ableitende Verbindung erhält so dieselbe Structurformel, welche auch aus der tautomeren Formel[1]) gefolgert

[1]) Genau wie hier, verhält es sich mit den einfachen Säurethiamiden. Auch für die Homologen des Thiacetamids ist zur Erklärung der mit ihnen ausgeführten Condensationen die Annahme der tautomeren Form: , mindestens überflüssig.

ist, aber nach dieser Auffassung kommt sie erst auf dem Wege der Umlagerung und mehrfacher Bindungsverschiebung zu Stande und kann daher, wie es sich auch in ihrem Verhalten und in ihren Zersetzungen ausspricht, nicht mehr als directes Derivat des Thioharnstoffs erscheinen, sondern muss als der Thioäther des Isothioharnstoffs[1]) betrachtet werden, den wir bis jetzt als solchen, d. h. in seiner einfachen Form, unsubstituirt noch nicht kennen.

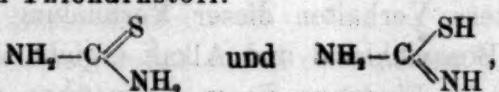
Allein nicht diese Frage wieder zur Sprache zu bringen, ist der Zweck dieser Notiz, sondern meine Absicht ging dahin, zu zeigen, wie sich auf Grund von ganz einfachen und durchaus normal verlaufenden Vorgängen die Einführung von Alkyl an den Schwefel in Thioverbindungen interpretirt, auch wenn in den letzteren der Schwefel in Form des Thiocarbonylrestes (C=S) vorhanden ist: Mit anderen Worten, es sollte ad hominem demonstrirt werden, wie verkehrt und unberechtigt der Schluss ist, „mit der Ueberführung einer Schwefelverbindung auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Halogenalkyl und Alkali in einen Thioäther könne die Constitution der Muttersubstanz als Thioalkohol oder Thiophenol bewiesen werden."

Praktisch ist diese Frage geworden vor einiger Zeit bei Gelegenheit einer Untersuchung über α-Phenyl-dithiobiuret, welche von Fromm in den Ber. 25, 1277 veröffentlicht worden ist.

Durch Behandeln gleicher Moleküle Phenyldithiobiuret und Aceton mit gasförmiger Salzsäure erhält Fromm unter Austritt von einem Molekül Wasser ein Condensationsprodukt, für welches er nachweist, dass an der Reaction bei seiner Entstehung der Schwefel nicht theilgenommen hat. —

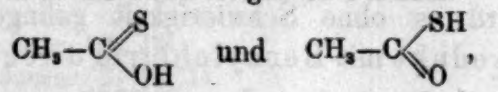
---

[1]) Wie mir scheint, steht die Hypothese von den beiden tautomeren Formeln für den Thioharnstoff:



und

auf keinem anderen Standpunkt der Berechtigung, als wenn man für die Thiacetsäure z. B. die beiden folgenden Formeln:

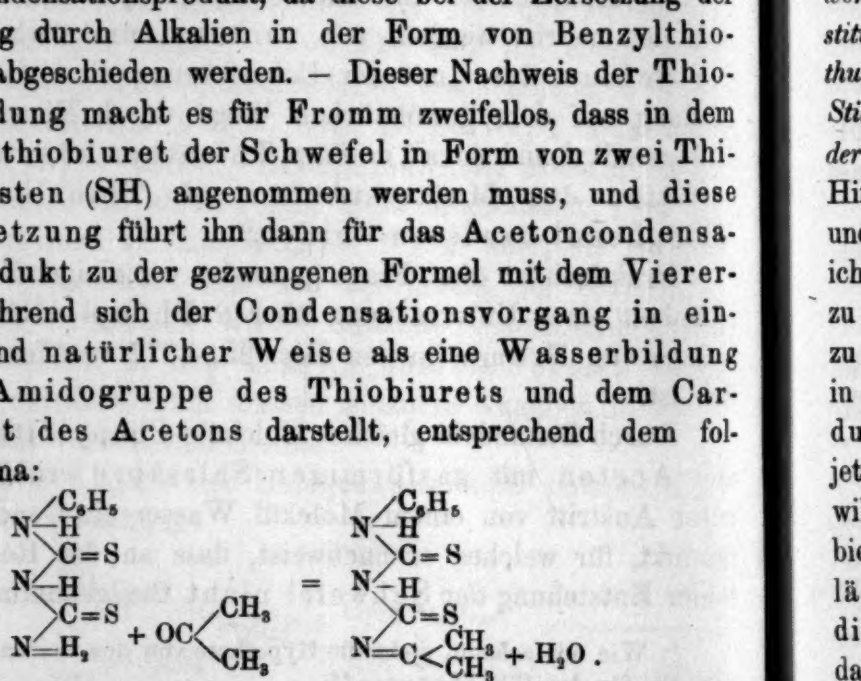


und

als tautomer annehmen wollte.

Es enthält diese Beobachtung durchaus nichts besonderes, am wenigsten etwas auffallendes. Im Gegentheil — da man weiss, dass die Biurete als directe Derivate der Harnstoffe im wesentlichen die gleiche Anordnung ihrer Bestandtheile, wie letztere, enthalten und dem entsprechend auch im Allgemeinen reagiren, so war nach den mit dem Thioharnstoff gemachten Erfahrungen vorauszusehen, dass auch mit den Thiobiureten Condensationen in der gewünschten Weise unter Betheiligung des Schwefels erst dadurch erfolgen werden, dass man durch Einführung eines Halogenatomes in das Aceton die oben besprochene Addition an dem Schwefel ermöglicht.

Dass bei der Condensation zwischen Aceton und Phenyldithiobiuret der Schwefel des letzteren nicht betheiligt ist, wird bewiesen durch Einführung von zwei Benzylresten in das Condensationsprodukt, da diese bei der Zersetzung der Verbindung durch Alkalien in der Form von Benzylthioalkohol abgeschieden werden. — Dieser Nachweis der Thioätherbildung macht es für Fromm zweifellos, dass in dem Phenyldithiobiuret der Schwefel in Form von zwei Thihydrylresten (SH) angenommen werden muss, und diese Voraussetzung führt ihn dann für das Acetoncondensationsprodukt zu der gezwungenen Formel mit dem Viererring, während sich der Condensationsvorgang in einfacher und natürlicher Weise als eine Wasserbildung aus der Amidogruppe des Thiobiurets und dem Carbonylrest des Acetons darstellt, entsprechend dem folden Schema:



Das weitere Verhalten dieser Verbindung bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali ergiebt sich von selbst aus dem, was im Eingange dieser Notiz über die Addition von Halogenalkylen an Thioharnstoff ausgeführt ist. Zweifellos wird es ohne Schwierigkeit gelingen, auch das Additionsprodukt mit Benzylchlorid direct darzustellen!

Freiburg i. B., Anfang Januar 1893.

CXVI. Zur Theorie der Oxime;

von

Ad. Claus.

In den neulich (Gazz. 22, 123 ff.) erschienenen Mittheilungen einer Reihe von neuerdings ausgeführten experimentellen Untersuchungen, die wohl in erster Linie zur Abwehr der von stickstoff-stereochemischer Seite[1]) erfolgten Angriffe bestimmt sind, hat Minunni Gelegenheit genommen, auch gegen einzelne, von mir in der Oximfrage zur Geltung gebrachte Ansichten zu polemisiren. — Nun stehe ich allerdings auch noch heute auf dem früher von mir[2]) betonten Standpunkt, auf den sich auch Minunni (S. 202) beruft: „*dass es mir weniger um die Aufstellung einer neuen Theorie über die Constitution der Benziloxime und deren Verfechtung, als darum zu thun ist, zu zeigen, dass die Hypothese von der sogenannten Stickstoff-Stereochemie zur Erklärung der Isomerieerscheinungen der Oxime mindestens unnöthig ist.*“ — Und da in letzterer Hinsicht wir, d. h. Minunni und ich, im Grunde genommen und der Hauptsache nach das gleiche Ziel verfolgen, so würde ich am liebsten ganz davon abgesehen haben, diesem Anlass zu einer Controverse gewissermassen im eigenen Lager Folge zu geben. Allein die Anschauungen Minunni's weichen doch in vielen Punkten von den meinigen so wesentlich und so durchgreifend ab, und vor Allem dürften einzelne seiner jetzt ausführlicher dargelegten Auffassungen den Gegnern so willkommne Angriffspunkte zu einer leichten Widerlegung bieten, dass es mir im Interesse der Sache geradezu unerlässlich erscheint, meinerseits schon jetzt gleich zu diesen Fragen entschieden Stellung zu nehmen, um damit einer etwaigen Ausbeutung derselben von stereochemischer Seite aus zuvorzukommen.

Wie zunächst durch die Untersuchung[3]) von Minunni und Ortoleva nachgewiesen ist, erfolgt eine Einwirkung von Phenylhydrazin auf beide sogenannte Benzilmonoxime

[1]) Vergl. Gazz. 22, 431.
[2]) Dies. Journ. [2] 45, 11.
[3]) Gazz. 22, 183.

weder[1]) beim Erhitzen unter Anwendung eines Lösungsmittels, noch beim Erhitzen der trocknen Gemische auf dem Wasserbade. Umsetzung tritt erst ein, wenn unter Ausschluss eines Lösungsmittels im Oelbad auf 110°—120°, resp. auf 120° erhitzt wird, und zwar entsteht dann durch Wechselwirkung von 1 Mol. Oxim mit 2 Mol. Phenylhydrazin aus beiden Isomeren als Produkt das nämliche Benzil-Dihydrazon, indem offenbar der Umsetzungsreaction selbst die Umlagerung des sog. α-Monoxims in das sog. γ-Isomere vorhergeht.

Minunni und Ortoleva (a. a. O. S. 186) scheinen wirklich zu glauben, mit dieser Bildung von Benzilosazon einen evidenten Beweis dafür geliefert zu haben, dass dem sogen. γ-Benzilmonoxim nur die folgende Structurformel, welche sie die „normale" nennen:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C:NOH \\ | \\ C_6H_5-C:O, \end{matrix}$$

zukommen könne. Ja Minunni, der bereits vorher (S. 201) aus dieser einzigen Phenylhydrazinreaction gefolgert hat, dass

„1. die von mir dem γ-Monoxim,

2. ebenso die dem γ-Dioxim und dem β-Dioxim beigelegte Constitution unrichtig sein müsse"

meint S. 202:

„er hoffe, dass auch ich die Unmöglichkeit zugeben würde, mit der von mir dem γ-Monoxim zugeschriebenen Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C.NO \\ \| \\ C_6H_5-C.OH, \end{matrix}$$

den Uebergang dieser Verbindung in das Dihydrazon des Benzils erklären zu können."

---

[1]) Das Referat im Chem. Centr.-Blatt 1892, 2, S. 906, giebt die Angabe der Verfasser: „non avviene nè per prolongato riscaldamento .., nè per ..." (Siehe den Originaltext: Gazz. 22, 185) irrthümlich wieder durch die Uebersetzung: „erfolgt nur bei längerem Erhitzen ..., oder ..." Noch auffallender lautet das mit „π" unterzeichnete Referat in der Cöthener Chem. Zeit. (Nr. 113, Chem. Repert. 32, S. 361), nach welchem Minunni und Ortoleva gar „die drei (?) neuen (?) Verbindungen der γ- und α-Benzylmonoxime mit Phenylhydrazin, sowie des α-Benzyldioxims ... beschrieben haben sollen."

Zu meinem lebhaften Bedauern vermag ich nicht, diese Hoffnung Minunni's zu erfüllen, ich befinde mich vielmehr in der Lage, genau entgegengesetzter Ansicht, wie er, zu sein — nämlich der Ansicht, dass der von Minunni und Ortoleva festgestellte Verlauf der Phenylhydrazin-Reaction für das sogenannte γ-Benzilmonoxim gerade die von ihnen dieser Verbindung beigelegte Structurformel ausschliesst. — Denn ein Monoxim von der Constitution, welche Minunni „normale" nennt und die er für das γ-Monoxim in Anspruch nimmt, d. h. also das Oxim des Benzils, in welchem der Oximidrest glatt an die Stelle des einen Ketonsauerstoffatomes getreten ist, während das zweite Ketonsauerstoffatom durchaus intact als solches functionirt, sollte nach meinen Erfahrungen und Begriffen mit Phenylhydrazin derart reagiren, dass dieses letztere Sauerstoffatom mit einem Mol. des Hydrazins unter Abscheidung von einem Mol. Wasser leicht in Umsetzung tritt und nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NOH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C=O \end{array} + H_2N-N\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5-C=NOH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C:N-N\overset{H}{\underset{C_6H_5}{}} \end{array},$$

das Phenylhydraz-oxim des Benzils entstehen lässt, — vorausgesetzt, dass es nicht bei oder vor der Temperatur, welche zu dem Eintreten dieser Umsetzung nöthig sein würde, einer Umlagerung seiner Structurbeziehungen anheimfällt. Das Letztere aber trifft offenbar für das sogenannte α-Benzilmonoxim beim Erhitzen mit Phenylhydrazin zu, und der Nachweis, dass auf diesem Wege, wie Minunni und Ortoleva gezeigt haben, das entsprechende Hydrazoxim in der That nicht, aus keinem der beiden sogenannten Monoxime des Benzils, erhalten wird, spricht direct und unzweideutig zu Gunsten der von mir von vornherein vertretenen Ansicht, dass in dem unbeständigen sog. α-Benzilmonoxim das wirkliche Monoxim-Keton, welches sich vom Benzil ableitet, vorliegt. — Die Thatsache andererseits, dass das sog. γ-Monoxim verhältnissmässig so schwer, erst beim trocknen Erhitzen über 110°, von Phenylhydrazin angegriffen wird, dass dann aber, wenn die Reaction einmal eingeleitet ist, gleich zwei Moleküle des letzteren Reagenzes auf ein-

mal die beiden mittleren Benzilkohlenstoffatome in die Umsetzung ziehen, weist nicht weniger deutlich auf den Schluss hin, dass in der sogen. γ-Verbindung ein unveränderter Carbonylrest (C=O) überhaupt nicht mehr vorhanden ist, sondern dass gerade in der Umsetzung dieses Restes mit der Oximgruppe (C=NOH) derjenige Vorgang besteht, welcher das α-Monoxim in die beständige γ-Isomere umwandelt. Dass bei dieser Umlagerung aus dem Ketonsauerstoff und dem Oximidrest für die beiden mittleren Benzilkohlenstoffatome zwei neue Bindungen zu erwarten sind, die zu ihrer Umsetzung mit Phenylhydrazin schon einen etwas energischeren Modus der Einwirkung voraussetzen — etwa so, wie es der von mir entwickelten Nitrosoalkohol-Formel entspricht, — versteht sich von selbst. Und ich möchte wirklich wissen, was Minunni für einen Grund vorbringen will, aus dem für eine Reaction, die nicht etwa auf dem Wasserbade, sondern erst beim trocknen Erhitzen über 110° erfolgt, das folgende Umsetzungsschema:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C- \\ \quad\quad\quad \| \\ C_6H_5-C- \end{array} \boxed{\begin{array}{l} NO \\ \\ OH \end{array}} + \boxed{\begin{array}{l} H \\ H \end{array}} N.N\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \; \boxed{\begin{array}{l} H \\ H \end{array}} N.N\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} = H_2NOH + H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5-C-N.N\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad | \\ C_6H_5-C-N.N\begin{array}{l} H \\ C_6H_5 \end{array} \end{array}$$

unwahrscheinlich oder gar „unmöglich“ sein soll?

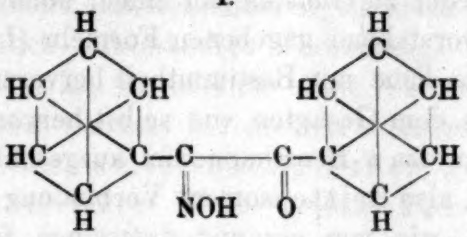
Bis jetzt ist von Minunni nur die Behauptung,“ eine derartige einfache Erklärung sei unmöglich“ (a. a. O. S. 200), hingestellt, aber ein Grund für seine Behauptung nicht angeführt worden.

So wenig ich, wie gesagt, also wirklich überzeugenden Gründen gegenüber daran denken würde, an den einzelnen speziellen Formulirungen, wie ich sie seiner Zeit den stereochemischen Hypothesen über die Benziloxime entgegengestellt habe, zähe festzuhalten, so bestimmt erscheint mir in diesem Falle des γ-Benzilmonoxims für meine ursprüngliche Auffassung, nach der der Uebergang der α-Verbindung in seine beständige γ-Isomere auf einer Wechselumsetzung zwischen Carbonyl- und Ketoximgruppe der ersteren beruht, gerade durch die neueren Untersuchungen Minunni's eine weitere Stütze gewonnen zu haben.

Was die Constitution des α-Benzilmonoxims betrifft,

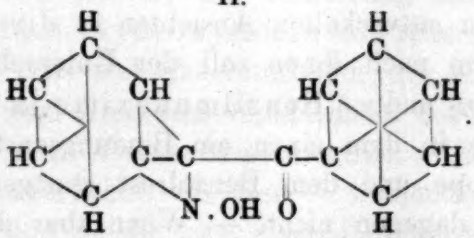
so muss es vor der Hand unentschieden gelassen werden, ob sie wirklich dem früher gegebenen Schema ohne Wechselbindung des Benzols:

I.



entspricht, oder ob für sie die Wechselbindung zwischen der Ketoximgruppe und dem ihr benachbarten Benzolkern als eingetreten anzunehmen ist, entsprechend dem folgenden Schema:

II.



Denn wenn auch meine ausführlichen Betrachtungen über die Oxime[1]) der Monoketone (der gemischt fettaromatischen sowohl, wie der rein aromatischen) zu der Consequenz geführt haben, dass in diesen einfachen Fällen immer, wenn der Ketonkohlenstoff mit einem Benzolkern in directer Bindung steht, bei der Oximirung diese Wechselbindung der entstehenden Oximgruppe mit dem Benzolkern (resp. einem der Benzolkerne) zu constatiren ist, so liegen doch hier bei dem α-Benzilmonoxim die Verhältnisse wesentlich anders, und es ist sehr wohl denkbar, dass der in dieser Verbindung andererseits mit dem Ketoximkohlenstoff verbundene Carbonylrest in Folge seiner ausgesprochenen Neigung, selbst eine Bindungsumsetzung mit der Oximgruppe einzugehen, das Zustandekommen der Wechselbindung der letzteren mit dem Benzolkern von vornherein verhindert. Ja, die auffallende Unbeständigkeit des α-Monoxims, die Leichtigkeit seines Uebergangs in die

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 387.

γ-Verbindung dürfte vielleicht gerade der letzteren Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit verleihen. — Lässt sich aber, wie gesagt, eine bestimmte Entscheidung gegenwärtig auch noch nicht, weder zu Gunsten der einen, noch zu Gunsten der anderen der vorstehend gegebenen Formeln (I und II) treffen, so ist doch das Eine mit Bestimmtheit hervorzuheben, und das geht auch aus dem Gesagten von selbst hervor: dass wir eine weitere, der für das α-Benzilmonoxim ausgeschlossenen Formel entsprechende, also dritte isomere Verbindung nicht kennen, ebenso wenig, wie von ein und demselben fettaromatischen oder von ein und demselben symmetrisch-aromatischen Keton zwei isomere Oxime jemals erhalten werden konnten.

Man sieht, schon in der Interpretation dieser einfachen Verhältnisse stehen meine Auffassungen mit den von Minunni und Ortoleva entwickelten Ansichten in directem Widerspruche: denn nach ihnen soll der Unterschied der beiden sogenannten (α- und γ-) Benzilmonoxime ja gerade darin bestehen, dass in dem einen ein Bindungsaustausch zwischen der Oximgruppe und dem Benzolrest stattgefunden hat, in dem anderen dagegen nicht. — Wenn aber diese Hypothese Minunni gar zu dem weiteren Schluss geführt hat, dass diejenige Strukturformel, welche den Bindungsaustausch einer Benzolbindung mit der doppelten Bindung der Oximgruppe zum Ausdruck bringt, der unbeständigen α-Verbindung entsprechen, also den labileren Bindungszustand repräsentiren soll, dann lässt sich in der Grundlage dieser ganzen Anschauung Minnuni's ein solcher innerer Widerspruch nicht verkennen, dass ich mich schon ausdrücklich gegen jeden Zusammenhang mit derselben verwahren muss.

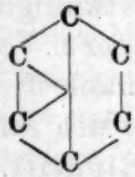
Um den in dieser Definition Minunni's liegenden innern Widerspruch unverkennbar zur Erscheinung zu bringen, braucht nur die Frage aufgeworfen zu werden, wie hat man sich denn nach dieser Definition denjenigen Vorgang der Oximirung vorzustellen, bei welchem aus dem Benzil das α-Monoxim gebildet wird? — Bekanntlich bedarf es, um diese so unbeständige α-Verbindung überhaupt nur zu erhalten, der äusserst gelinden Einwirkung des Hydroxylamins unter Beachtung besonderer Vorsicht namentlich im Einhalten niederer Temperaturen und im Vermeiden jedes längeren oder energischeren

Reagirens. Kann sich Minunni wirklich im Ernst dem gegenüber mit der Vorstellung vertraut machen, dass unter diesen Umständen ein Benzolkern des Benzils ohne jede Veranlassung eine seiner (inneren) Bindungen lösen sollte, um eine so ausserordentlich unbeständige Verbindung, wie sie das α-Benzilmonoxim ist, zu bilden? Eine Verbindung, die, um auf den geringsten Anstoss hin in eine stabilere Bindungsform überzugehen, nichts weiter nöthig haben würde, als diese so ganz unmotivirter Weise gelöste Benzolbindung sich wieder schliessen zu lassen? Ich sage ausdrücklich und mit besonderer Betonung: *„ohne jede Veranlassung"* und *„ganz unmotivirter Weise"*, denn mag man sonst über diese Oximreactionen denken wie man will, — über den reinexperimentell-chemischen Effect der Umsetzung zwischen 1 Mol. Benzil und 1 Mol. Hydroxylamin sind Alle einig: Derselbe besteht darin, dass das Sauerstoffatom des einen Carbonylrestes mit den zwei Amidwasserstoffatomen des Hydroxylaminmoleküls zu 1 Mol. Wasser zusammentritt. Und was ist nun einfacher und natürlicher, als dass — namentlich bei gelinde geleiteter Reaction — die zwei disponibel werdenden Kohlenstoffvalenzen des ersteren Restes sich direct mit den zwei, ihren Wasserstoff abgebenden, Stickstoffvalenzen des Hydroxylamins zu der normalen Oximgruppe: >C=NOH verbinden? Was aber kann die Annahme rechtfertigen, nach welcher der Benzolkern unter Lösung einer seiner Bindungen, also unter unleugbarer Lockerung seiner stabilen Structur, in diese an und für sich so einfache und klare Umsetzung eingreifen soll, wenn dadurch eine auch in ihren Oximfunctionen nicht etwa beständigere, sondern eine in jeder Beziehung unbeständigere Verbindung erzeugt werden soll, deren ganzes Streben nach dieser Anschauung darauf gerichtet erscheinen müsste, sich zur Erreichung grösserer Beständigkeit von diesem Eingriff des Benzolkernes in ihre Bindungsbeziehungen wieder zu befreien?

Man wird mir zugeben, dass nach diesen Betrachtungen die Auffassungsweise, welche Minunni für die Constitutionsbeziehungen der beiden sogenannten Benzilmonoxime aufgestellt hat, einen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit kaum mehr erheben kann, dass überhaupt die ganze Idee: für die Ab-

leitung der Oxime und ihrer Isomerien die Möglichkeit einer Wechselwirkung der doppelten Bindung des normalen Oximrestes (>C=NOH) mit anderen doppelten Bindungen (z. B. der doppelten Bindung des zweiten Carbonylrestes im α-Monoxim), oder mit den inneren Bindungen aromatischer Kerne in Betracht zu ziehen, — nur dann einen Sinn hat, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass mit dem Eintreten eines solchen Bindungsaustausches, einer solchen Wechselbindung, der betreffenden Verbindung — natürlich soweit es sich um ihre Eigenschaft als Stickstoff-Sauerstoffverbindung handelt — eine grössere Beständigkeit verliehen wird. Und schwerlich würde ich Minunni, wenn ich schon damals über seine wirklichen Anschauungen genauer orientirt gewesen wäre, das Zugeständniss gemacht haben[1]), „dass einer der meinigen ähnlichen Auffassung zuerst von ihm in seiner Theorie Ausdruck gegeben worden sei."

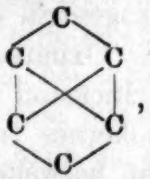
Auch die Einwürfe, welche Minunni an einer anderen Stelle (S. 209)[2]) gegen die von mir über die Constitutionsverhältnisse der verschiedenen Klassen von Monoketon-Oximen entwickelten Auffassungen geltend zu machen versucht hat, sind ihrem wissenschaftlichen Werthe nach so bescheidener Natur, dass sie einer besonderen Zurückweisung eigentlich kaum bedürfen. — Von der so beliebten allgemeinen Redensart betreffs „unserer Erkenntniss der Beziehungen zwischen der Beständigkeit einer Substanz und der Symmetrie (?) ihrer Molekularanordnung" will ich zunächst ganz absehen und auch die specielle Frage, ob für den unsymmetrischen Kern mit partieller Centralbindung der folgenden Structur:



in Beziehung auf seine Neigung, sich in den Benzolkern mit voller Centralbindung umzuwandeln, gerade die Unsymmetrie als das wesentliche Moment verantwortlich zu machen

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 558.
[2]) Vergl. Chem. Centr.-Bl. 1892, 2, 908.

ist, da doch dem symmetrischen Kern mit partieller Centralbindung der folgenden Ordnung:



wie bekannt, die gleiche Neigung zuerkannt werden muss, — mag gleichfalls hier nur mit dieser Andeutung gestreift bleiben! Wenn dagegen Minunni als Resultat seiner Erfahrungen zu dem Schlusse kommt, „dass man eine Substanz, welche den oben bezeichneten unsymmetrischen Kern enthält, für wenig beständig halten muss, weil dieser Kern die Neigung hat, sich in den Benzolkern mit voller Centralbindung umzuwandeln," — so ist das ja wohl schon in bestimmtem Sinn und in gewisser Beziehung ganz richtig und in diesem Sinn auch von Niemandem, am wenigsten von mir bestritten worden: Aber so einfach liegt die Sache denn doch nicht, dass nun ohne Weiteres eine jede Verbindung, welche den bezeichneten unsymmetrischen Kern enthält, unterschiedslos, unter allen Umständen und immer nur als „wenig beständig" anzusprechen wäre; vielmehr ist für die verschiedenen derartigen Verbindungen die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher die Neigung des Kernes, seine Bindungsform in die stabilere zu verwandeln, zum Effect kommen kann, bedingt durch die Natur und nicht minder durch die Bindungsart der übrigen bei der Bildung des Moleküls betheiligten Bestandtheile, aber auch abhängig von den äusseren Versuchs- und Reactionsbedingungen, welche für die Erprobung der Beständigkeit einer solchen Verbindung in den einzelnen Fällen zur Anwendung kommen.

In der sogenannten Oximgruppe (C=NOH) ist nun, wie ich das auch schon früher[1]) als die einheitliche Grundlage meiner Anschauungen hervorgehoben habe, eine Atomcombination repräsentirt, die, wenn ihr Kohlenstoffatom mit einem Benzolring in directer Verbindung steht, einen ganz besonderen Einfluss auf das Bindungssystem des letzteren ausübt. „Es liegt," wie ich a. a. O. mich ausgedrückt habe, „in der Natur

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 387.

des Benzolkernes und der Ketoximgruppe C=N—OH, dass sie nicht als solche miteinander in Verbindung bleiben, sondern dass (natürlich vorausgesetzt, dass nicht andere Einflüsse zur Geltung kommen) der Oximrest seine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in Wechseltausch mit einer Centralbindung des Benzolkernes treten lässt." — Wenn dadurch, wie sich wohl nicht bezweifeln lässt, die Bindung des Benzolringes an und für sich betrachtet an ihrer Festigkeit und Beständigkeit wesentlich einbüsst, so muss um so mehr angenommen werden, dass durch diesen Bindungsumtausch andererseits die den Oximrest bildenden Bestandtheile in eine entsprechend stabilere Bindungsform gelangen, so dass in allen den Reactionen, für welche dieser Theil des Moleküles, also die Oximfunction, massgebend ist, die in der angegebenen Weise zur inneren Umbindung gelangte Verbindung von grösserer Beständigkeit erscheinen muss, als wie das ursprüngliche, nicht umgelagerte Oxim, auch wenn dem letzteren noch die stabilere Form des Benzolkernes mit voller Centralbindung zu Grunde liegt. — Ohne diese Voraussetzung, dass das, was bei derartigen intramolekularen Bindungswechseln auf der einen Seite an Stabilität geopfert wird, einem anderen Theile des Moleküles für die Beständigkeit seiner Bindung in irgend einer Form wieder zu Gute kommt, erscheint mir jede Annahme solcher Umlagerungen wissenschaftlich ausgeschlossen. Und die von Minunni aufgestellte Theorie: „nach welcher für die Entstehung von Oximen bei der Wasserbildung aus dem Carbonylsauerstoff und den zwei Amidwasserstoffatomen eines Hydroxylaminmoleküles ein benachbarter Benzolring unter Lösung einer seiner Centralbindungen mit eingreifen soll, obgleich die dadurch erzeugte Verbindung in jeder Beziehung weniger beständig sein soll, als die ohne Betheiligung der Benzolbildung direct gebildete Isomere sein würde," — ist wohl nicht für mich allein undenkbar.

Man wird sich erinnern, dass es gerade die Gesetzmässigkeit, nach welcher die Oxime der gemischten fettaromatischen Ketone bei der sogenannten Beckmann'schen Umlagerung ohne Ausnahme immer nur Fettsäureanilide entstehen lassen,

gewesen ist, welche mich zuerst[1]) auf den Gedanken gebracht hat, anzunehmen, „dass auch schon in den Ketoximen selbst eine directe Verbindung des Oximstickstoffs mit dem aromatischen Reste vorhanden sein möchte.“ — Bei der weiteren Verfolgung dieser Idee und bei ihrer Ausdehnung auf die rein aromatischen Ketoxime, sowie insbesondere auch auf complicirtere Fälle, wurde ich dann zu dem Schluss geführt, dass zur Erklärung der Beckmann'schen Umlagerung der Bindungsaustausch zwischen Oximrest und Benzolkern sicher nicht in der Weise erfolgen kann, wie es von Minunni in seinen Formeln dargestellt worden ist.

Gegenüber meinen diesbezüglichen motivirten Ausführungen[1]) hat Minunni zunächst (S. 204) die Meinung geäussert:

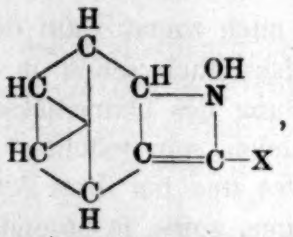
> *„Diesem Unterschiede in unserer Auffassung der Beckmann'schen Reaction sei keine grosse Bedeutung beizulegen, weil die Erklärungen von uns Beiden aus Mangel an hinreichendem experimentellen Material hypothetischer Natur seien und die Beckmann'sche Reaction noch nicht genügend bekannt sei, um als sichere Grundlage zur Ableitung der Structur der aromatischen Ketoxime dienen zu können.“*

Ich muss gestehen, auch in diesem Punkte bin ich wieder genau entgegengesetzter Ansicht, wie Minunni. Wenn Minunni das experimentelle Material, das über diese sogenannte Beckmann'sche Umlagerung bis heute bekannt ist, nicht für hinreichend erachtet, um theoretische Ableitungen darauf zu gründen, so ist dagegen an und für sich nichts zu sagen; nur ist nicht zu verstehen, wie Minunni dann überhaupt dazu kommt, eine Theorie entwickeln zu wollen, die doch zum guten Theil, wenn nicht vorwiegend, auf Reactionen und Vorgängen basirt ist, deren experimentelle Erforschung unbestreitbar noch weit hinter dem zurücksteht, was wir thatsächlich von dem Verlaufe der sogenannten Beckmann'schen Umlagerungen[2]) wissen. Und wenn man es für statthaft gehalten hat, auf Grund seiner Erfahrungen und Erkenntnisse ein allgemeines Schema wie das folgende:

---

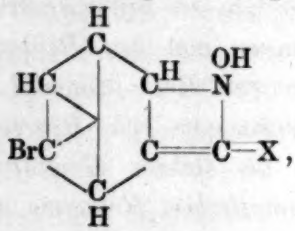
[1]) Dies. Journ. [2] 45, 388.

[2]) Unter der Voraussetzung, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Hydroxylgruppe des Oxims durch Chlor ersetzt,



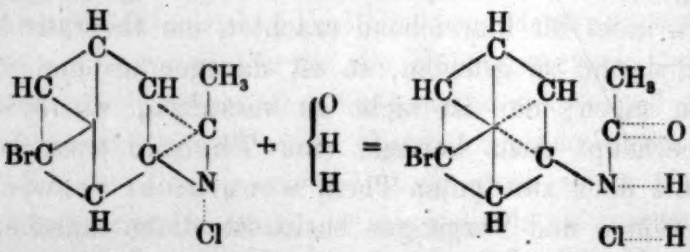
zur Erklärung der Structurverhältnisse einer bestimmten Körperklasse aufzustellen, dann hat man nicht das Recht, so sicher festgestellte Thatsachen, wie z. B. die: „dass aus den m-Bromphenylketonen wieder m-Bromanilide und nicht, wie es nach dem obigen Schema erwartet werden müsste, p-Brom-, resp. o-Bromanilide entstehen“ — einfach nach Belieben als „ohne Bedeutung“ und „noch nicht hinreichend untersucht“ von der Betrachtung auszuschliessen.

Dass aus einer Verbindung der folgenden Structur:



---

bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in ein Salz übergeführt wird, stellt sich nach meiner Auffassung die Beckmann'sche Umlagerung z. B. für m-Bromphenylmethylketoxim nach folgendem einfachen Schema dar:



wobei die punktirten Linien in der ersten Figur die sich bei der Umsetzung lösenden, in der zweiten Figur die sich neuschliessenden Bindungen ausdrücken. Einerseits die geringe Neigung des Stickstoffs zur Verbindung mit Hydroxyl, andererseits das Streben des Benzolringes zur vollen Centralbindung bedingen es, dass das Molekül Wasser nicht als Wasserstoff und Hydroxyl, sondern als zwei Wasserstoffatome und Sauerstoff zur Wirkung kommt, indem der letztere den Oximkohlenstoff bindet, ihn aus seiner zweifachen Verbindung mit dem Benzolkern loslöst und damit die directe Schliessung der vollen Diagonalbindung des letzteren ermöglicht.

auf dem Wege einer glatten Umlagerung ein Derivat des m-Bromanilines entstehen sollte, dass also eine Wanderung der Stickstoffbindung aus der p-Stellung des Broms in die m-Stellung desselben stattfinden sollte, widerspricht allen unseren Kenntnissen von den Orientirungsbeziehungen am Benzolkerne so vollständig und so direct, dass mir auf Grund der bekannten Thatsachen die von Minunni vorgeschlagene Formulirung nicht nur unwahrscheinlich, sondern geradezu unmöglich erscheint. — Was die hiergegen von Minunni vorgebrachte Bemerkung anbetrifft (S. 208):

> *„Die Orientirungsregeln hätten doch ausschliesslich nur für die Erscheinungen der Substitution Geltung und daher beruhe meine Ansicht auf schlechter Information“ („sopra un malinteso“),*

so könnte ich fast in Verlegenheit sein, ob man diese Behauptung Minunni's als „ernstlich gemeint“ ansprechen darf. Denn kann ein Chemiker wirklich die Meinung haben, es existirten über die Ortsbeziehungen am Benzolkern für die Vorgänge bei der Substitution besondere Regeln, mit denen sich die Vorgänge bei anderen Umsetzungen und Reactionen in directem Widerspruch befinden könnten?

Man sieht, auch in dieser Hinsicht hatte ich die Anschauungen Minunni's weit überschätzt, als ich die Ansicht äusserte, dass das von ihm ausgesprochene und entwickelte Princip dasselbe sei, welches meiner Erklärungsweise zu Grunde liegt.

Freiburg, December 1892.

Neue Beiträge zur Kenntniss der Sulfinsäureester;

von

R. Otto und A. Rössing.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Im Jahre 1885 liessen wir, nachdem der Eine von uns gefunden hatte, dass gewisse Sulfoncarbonsäuren ähnlich gewissen Ketonsäuren unter geeigneten Bedingungen sich leicht in Kohlensäure und Sulfone spalten lassen[1]), zum Zwecke der Darstellung der Phenylsulfonameisensäure, als des niedrigsten Gliedes der Reihe jener Säuren, Chlorkohlensäureäthyläther auf benzolsulfinsaures Natrium einwirken. Es zeigte sich, dass diese Verbindungen nur zu einem ganz geringen Theile nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5SO_2COOC_2H_5,$$

also unter Bildung des Aethylesters der gesuchten Phenylsulfonameisensäure aufeinander reagirten, dass vielmehr im Wesentlichen ein Produkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_2C_2H_5$$

entstand, welches nach seiner Zusammensetzung, wie nach seinem chemischen Verhalten von uns als der mit dem Aethylphenylsulfon isomere Aethyläther der Benzolsulfinsäure angesprochen wurde. Analog dem benzolsulfinsauren Salze wirkte das p-toluolsulfinsaure Natrium auf den Ester ein; es entstand ein Produkt, das nach seinem chemischen Verhalten wie nach seiner elementaren Zusammensetzung nur als ein Gemenge des mit dem Aethyltolylsulfon isomeren Aethyläthers der Toluolsulfinsäure mit einigen Procenten Tolylsulfonameisensäureester aufgefasst werden konnte. Bei den physikalischen Eigenschaften der Componenten und der Leichtigkeit, mit der namentlich

[1]) R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Ber. 18, 154. Vergl. auch die zusammenfassende Abhandlung von A. Rössing: Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren und Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogien — in diesem Journ. 41, 369.

der eine dieser unter Wasseraufnahme in Sulfinsäure und Alkohol sich zersetzte, musste auf eine Trennung des Estergemisches in den Ester der Sulfinsäure und denjenigen der Sulfoncarbonsäure (Phenyl-, bezw. Tolylsulfonameisensäure) leider verzichtet werden. Aber auch so glaubten wir aus der Zusammensetzung wie aus dem chemischen Verhalten der Produkte im Vereine mit den bei ihrer Entstehung beobachteten Erscheinungen, so exact als dieses unter den obwaltenden Verhältnissen nur möglich sein konnte, den Beweis dafür erbracht zu haben, dass hier die ersten Glieder einer neuen Kategorie von Verbindungen, der mit den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren vorlagen.[1]) Eine weitere Stütze für diese Annahme fanden wir darin, dass es uns später gelang, aus jenen Estergemischen durch Kaliumpermanganat ausnehmend leicht die entsprechenden Sulfonsäureester, Benzolsulfonsäure-, bezw. Toluolsulfonsäureäthyläther, zu erzeugen.[2])

Die Constitution dieser neuen Kategorie von Verbindungen anlangend, so waren wir der Ansicht, dass sie sich von Sulfinsäuren ableiteten, deren Bau in der Formel: $\overset{IV}{S}\begin{matrix}R\\O\\OH\end{matrix}$ ausgedrückt ist, während die Sulfone unbestritten bekanntlich Abkömmlinge einer tautomeren Form jener Säuren, deren Constitution ihren Ausdruck in der Formel: $H\overset{VI}{S}\begin{matrix}R\\O_2\end{matrix}$ findet, darstellen. Nun hat E. Baumann i. J. 1891 in einem unter dem Titel: „Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester“ in den Berichten der deutschen chem. Ges.[3]) veröffentlichten Aufsatze die Frage nach der Existenz dieser den Sulfonen isomeren Sulfinsäureester einer Besprechung unterzogen. Der Umstand, so meint E. Baumann, dass in neuerer Zeit in

[1]) Vergl. unsere Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren. Ber. 18, 2493. In dieser Abhandl. muss es auf S. 2499 in Zeile 14 v. u. statt 0,35033 Grm. heissen: 1,35033 Grm.

[2]) Glatte Oxydation der Ester aromatischer Sulfinsäuren zu Sulfonsäureestern. Ber. 19, 1224.

[3]) Bd. 24, 2272. In diesem Aufsatze ist eine unserer Abhandlungen in den Berichten falsch citirt worden. Es muss heisen auf S. 2275 in der Fussnote statt XXI, 1227: XIX, 1224.

nicht geringer Zahl Sulfone dargestellt worden seien, welche durch wässrige Alkalien so leicht wie nur irgend ein Ester verseift werden könnten, sei nicht ohne Bedeutung für diese Frage, und nachdem diese verseifbaren Sulfone in reinem Zustande dargestellt wären, dürfte man wohl erwarten, dass auch unsere Sulfinsäureester zu isoliren und in ihren Eigenschaften genauer zu definiren seien. Bis dahin aber seien Zweifel an der Existenz von zwei Reihen isomerer Verbindungen, den Sulfonen und den Sulfinsäureestern, nicht nur berechtigt, sondern geradezu geboten. Dem Aethylsulfonal: $(C_2H_5SO_2)_2=C\begin{matrix}CH_2\,.\,SO_2C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$ z. B., das durch wässriges Alkali bei schwachem Erwärmen glatt und vollständig unter Sulfinsäurebildung verseifbar sei und demgegenüber ohne Zweifel als ein Sulfinsäureester bezeichnet werden könne, müsste dann eine ganz andere Constitution zugeschrieben werden, als dem Sulfonal, das zu den am schwersten verseifbaren Sulfonen gehört. Eine solche Unterscheidung würde aber nur dann gerechtfertigt erscheinen, wenn es gelänge, auch die unverseifbaren Isomeren des Aethylsulfonals und ähnlicher Verbindungen darzustellen, und diese wären dann als die echten Sulfone anzusehen. Die Möglichkeit, zu solchen Verbindungen zu gelangen, scheine aber den vorliegenden Erfahrungen gegenüber nicht zu bestehen. Unsere Versuche der Ueberführung des Benzolsulfinsäureesters und der entsprechenden Toluolverbindung durch Kaliumpermanganat in Sulfonsäureester seien auch nicht beweisend dafür, dass in jenen Sulfinsäureverbindungen vierwerthiger Schwefel enthalten sei, da dabei nicht reine Substanzen zur Verwendung gelangten und demnach auch hier Irrthümer keineswegs ausgeschlossen seien, obschon zugegeben werden müsse, dass das Aethylsulfonal und ähnliche Verbindungen ungefähr ebenso beständig gegen Oxydationsmittel befunden wären, als die unverseifbaren Sulfone.

Diese Auslassungen, ohne dass wir denselben aber in jeder Hinsicht beipflichteten, haben uns nun Veranlassung gegeben, den Versuch zu machen, Sulfinsäureester darzustellen, welche besser als die bislang von uns beschriebenen charakterisirt sind. Dieser Versuch ist nicht ohne Erfolg geblieben. Nach nicht allzu langem Suchen fanden wir einen solchen Ester.

Es ist dieses der Methyläther der β-Naphtalinsulfinsäure.[1]) Dieser mit dem von uns gleichfalls dargestellten und kürzlich genau beschriebenen[2]) Methyl-β-naphtylsulfon isomere Ester unterscheidet sich von dieser Verbindung, welche völlig unverseifbar und auch der Oxydation nicht zugängig ist, ausser durch seine physikalischen Eigenschaften, dadurch ganz wesentlich, dass er sich leicht verseifen lässt und durch Kaliumpermanganat glatt zu Sulfonsäureäther oxydirt werden kann. Wir halten es durchaus für wahrscheinlich, dass sich noch andere gleich gut charakterisirte Sulfinsäureester in reinem Zustande werden darstellen lassen, glauben aber, dass der von uns erbrachte Nachweis der Existenz einer derartigen Verbindung, zusammengenommen mit den sonst hier noch in Betracht kommenden, von uns ermittelten Thatsachen, durchaus genügt, die Frage nach der Existenz der Sulfinsäureäther endgültig in bejahendem Sinne zur Beantwortung zu bringen. Wir meinen aber auch, dass, selbst wenn es uns nicht gelungen wäre, einen solchen wohl charakterisirten Sulfinsäureester zu finden, schon aus unseren früheren Angaben über die Bildung und die Eigenschaften des Benzolsulfinsäureäthers und der homologen Toluolverbindung solcher Schluss völlig gerechtfertigt gewesen wäre. Wenn Chlorkohlensäureäthyläther und sulfinsaure Alkalisalze wesentlich sich zersetzen unter Bildung von Chlormetall und Kohlensäure, und wenn daneben, wie wir bestimmt nachwiesen, keine Sulfone entstehen, wie sonst, wenn das Alkalimetall der Sulfinate durch Alkyle ersetzt wird, so darf man wohl die Frage aufwerfen, was dann für Verbindungen sich bilden? Diese Frage kann schlechterdings nicht anders beantwortet werden, als wir es gethan haben, indem wir die Bildung isomerer Verbindungen behaupteten, die durch ihre ausnehmend leichte Verseifbarkeit sich als Ester darstellen, durch ihre Oxydirbarkeit sich als ungesättigte Verbindungen kennzeichnen. Es bleibt hiernach nur übrig, zweierlei Arten von Sulfonen, verseifbare und unverseifbare anzunehmen, von

[1]) Vergl. unsere vorläufige Mittheilung in den Ber. 25, 230: Zur Frage der Tautomerie bei den Sulfinsäuren.

[2]) Dies. Journ. [2] 47, 94, in der Abhandl. von R. Otto, A. Rössing und J. Tröger: Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins.

welchen die ersteren gleich den Sulfinsäureestern mehr oder weniger leicht durch Alkalien unter Bildung von sulfinsaurem Salze zersetzt werden, abweichend von den Sulfinsäureestern aber unfähig sind, unter der Einwirkung von Oxydation Sulfonsäureester zu bilden, und demnach sich wie gesättigte Verbindungen, Abkömmlinge von Säuren: $\overset{VI}{S}\overset{R}{\underset{H}{}}O_2$, verhalten, gleich den unverseifbaren Sulfonen. Zu Gunsten der Annahme der Bildung von Sulfinsäureestern unter den beregten Bedingungen hätte unseres Erachtens auch der Umstand in die Wagschale fallen sollen, dass Chlorkohlensäureester auch auf Alkalisalze anderer Säuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, unter Erzeugung von Estern einwirkt, wie der Eine von uns bereits im Jahre 1890 bestimmt nachgewiesen hat.[1])

Es ist hier nicht der Ort, auf die Frage nach dem Grunde der Verseifbarkeit der Sulfone näher einzugehen. Wir sind aber der Ansicht, dass diese Frage erst auf Grund eines reicheren thatsächlichen Materials, als zur Zeit vorliegt, gelöst werden kann, dass es jetzt noch verfrüht erscheint, das zu Grunde liegende Gesetz formuliren zu wollen.[2])

Endlich sprechen für die aus der Existenz der Sulfone und Sulfinsäureester als Abkömmlinge der Sulfinsäuren für diese Verbindungen anzunehmende Tautomerie (Desmotropie) auch die Reactionen, welche von dem Einen von uns im Vereine mit J. Tröger für die Jodide aromatischer Sulfonsäuren ermittelt wurden. Diesen Thatsachen gegen-

[1]) R. Otto u. W. Otto: Bildung von Estern und Anhydriden mittelst Chlorkohlensäureäthyläther. Archiv Pharm. **28**, 409.

[2]) Eine Aufzählung der bisher bekannten verseifbaren Sulfone findet sich in der Abhandlung von E. Staffer: Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone. Ber. **23**, 1409, sowie in denen von W. Autenrith: Zur Kenntniss einiger substituirten Sulfonale, das. **24**, 166 und: Ueber einige Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien, das. **24**, 1512; das erste verseifbare, richtiger halbverseifbare Sulfon hat der Eine von uns nachgewiesen. Es ist dieses das Aethylendiphenylsulfon (vergl. R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone, dies. Journ. **30**, 171 u. 321). Es möge hier beiläufig erwähnt werden, dass zu den verseifbaren Sulfonen auch das Allylphenylsulfon wie die entsprechende Tolylverbindung gehören (vergl. R. Otto: Ueber ungesättigte Sulfone. Vorläufige Mittheilung. Ber. **24**, 1510.

über, die aber ebenfalls von E. Baumann auffallender Weise bei seiner Kritik keine Berücksichtigung gefunden haben, stellen sich jene Jodide höchst interessanter Weise sowohl als Verbindungen der Form: $\overset{VI}{S}\,\overset{R}{\underset{J}{O_2}}$, wie auch als solche der Form: $\overset{IV}{S}\,\overset{R}{\underset{OJ}{O}}$ dar, demnach als Körper, die sich verhalten wie die Sulfinsäureester und die Sulfone.[1])

Was nun Thatsächliches aus Anlass der Erledigung der im Vorigen beregten Frage von uns ermittelt worden ist, möge nebst den Ergebnissen der sonst noch bei dieser Gelegenheit zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Sulfinsäureester angestellten Versuche im Nachstehenden eine Stelle finden.

Neue Sulfinsäureester.

β-Naphtalinsulfinsäuremethyläther.

Zur Darstellung des Esters verfährt man im Allgemeinen wie bei der Darstellung des Benzolsulfinsäureäthyläthers oder der entsprechenden Toluolverbindung (a. a. O.), indem man in Methylalkohol äquimolekulare Mengen von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium[2]) und Chlorkohlensäuremethyläther aufeinander reagiren lässt.

Je 10 Grm. des fein gepulverten Sulfinsäuresalzes werden mit reinem Methylalkohol zu einem dicken Brei angerieben und nach und nach unter Wasserkühlung, so dass Temperaturerhöhung möglichst vermieden wird, durch die entsprechende Menge des Chlorkohlensäureesters zerlegt. Wenn nach einigen Stunden die Reaction unter Kohlensäureentwicklung vollendet ist und die Masse nicht mehr nach unverändertem Ester riecht — andernfalls lässt man noch eine Zeit lang, zweckmässig nach Hinzufügen von etwas sulfinsaurem Salze bis zum Verschwinden des Geruches stehen — so verdünnt man mit Wasser, fügt Natriumcarbonat hinzu bis zur schwach alkalischen Reaction, dann Aether in angemessener Menge, schüttelt tüchtig durch, trennt die ätherische Flüssigkeit von der wäss-

---

[1]) R. Otto und J. Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren. Ber. 24, 479.

[2]) Ueber die Darstellung des Salzes vergl. dies. Journ. [2] 47, 94.

rigen, schüttelt jene nochmals mit einer schwachen Sodalösung und bringt sie dann zur Verdunstung. Der Rückstand der ätherischen Lösung, eine starre Masse, ist, wenn richtig gearbeitet wurde, im Wesentlichen ein Gemenge von dem gesuchten Sulfinsäureester und Naphtyldisulfoxyd, das sich leicht durch Behandlung mit reichlichen Mengen von niedrig siedendem Petroläther in der Wärme, worin der Sulfinsäureester, nicht aber das Disulfoxyd löslich ist, in seine Bestandtheile zerlegen lässt.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute empfiehlt es sich, wie bei der Darstellung des Benzolsulfinsäureäthyläthers und der entsprechenden Toluolverbindung, nicht viel mehr als etwa 10 Grm. des naphtylsulfinsauren Salzes auf einmal anzuwenden, d. h. der Zersetzung durch den Ester in einem und demselben Gefässe zu unterwerfen, und die erhaltenen Produkte thunlichst schnell aufzuarbeiten.

Aus der Petrolätherlösung krystallisirt beim ruhigen Stehen in einem Becherglase, so dass nicht zu schnelle Verdunstung des Lösungsmittels stattfindet, der Sulfinsäureester nicht selten in sehr grossen Aggregaten kleiner Krystalle heraus, die bei der Analyse nachstehende Resultate gaben.

1. 0,6385 Grm. gaben 1,492 Grm Kohlensäure u. 0,287 Grm. Wasser.
2. 0,5140 Grm. gaben 0,5930 Grm. Baryumsulfat.
3. 0,3240 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,7565 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{10}H_7SO\{CH_3\}O$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	64,1	63,8	—	63,8 %
H	4,9	5,0	—	5,0 „
S	15,5	—	15,8 %	—.

Der β-Naphtalinsulfinsäuremethyläther, der nach den Ergebnissen der vorstehenden Analysen hier im Zustande völliger Reinheit vorlag, besitzt einen eigenthümlichen schwachen, entfernt an organische Schwefelverbindungen erinnernden Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Methylalkohol, gewöhnlichem Alkohol, wie auch in Essigäther, weit weniger in Petroläther. Sein Schmelzpunkt, der durch nochmaliges Umkrystallisiren keine Veränderung erfuhr, wurde bei 44° gefunden. Ueber die krystallographischen Eigenthümlichkeiten der Verbindung hat mir Herr Dr. Luigi

Brugnatelli zu Pavia auf Grund eigener Wahrnehmungen gütigst nachstehende Mittheilung gemacht.

Von dieser Verbindung konnten nur Aggregate von blättrigen Krystallen von rhombischer Gestalt erhalten werden, welche einen sehr deutlichen Perlmutterglanz zeigen. Dieselben waren zur goniometrischen Untersuchung nicht geeignet. Mikroskopische Präparate, erhalten durch Abdampfen von Tropfen ihrer Lösung in Essigäther auf einem Objectivglas, gaben folgende Resultate. Es bildeten sich leistenförmige und rhombische Krystalle. Bei den ersten geht die optische Auslöschung parallel und normal der Längsrichtung, bei den letzten parallel den Diagonalen der Rhomben; normal zu den rhombischen Tafeln tritt eine optische Mittellinie aus. Die Krystalle gehören also mit aller Wahrscheinlichkeit dem rhombischen Systeme an. Der ebene Winkel der rhombischen Tafeln wurde ungefähr zu 77 ° gefunden.

Die Verbindung ist isomer mit dem in der schon mehrfach erwähnten Abhandlung über Naphtalinsulfonverbindungen ausführlich beschriebenen Methyl-β-naphtylsulfon, das bei 142°—143° schmilzt, durch Kalilauge nicht verseift und durch Kaliumpermanganat nicht oxydirt wird.

Das in Petroläther unlösliche Produkt der Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das sulfinsaure Salz bestand, wie gesagt, im Wesentlichen aus β-Naphtyldisulfoxyd. Durch Aufnehmen in Aether und schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildete es kleine, am Lichte sich gelb färbende Nadeln, die den Schmelzp. 107° und auch die sonstigen Eigenschaften des kürzlich in der oben erwähnten Abhandlung von uns in Gemeinschaft mit J. Tröger eingehend besprochenen und u. a. aus β-Naphtalinsulfinsäure durch Kochen mit Wasser neben β-Naphtalinsulfonsäure erhaltenen Naphtylesters der β-Naphtylthiosulfonsäure hatten. Beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge z. B. wurde unser Produkt in β-Naphtyldisulfid (Schmelzp. 132°) und β-Naphtalinsulfinsäure (Schmelzp. 105°) übergeführt.

Die Bildung des Disulfoxyds anlangend, so darf man wohl gegenüber der Thatsache, dass bei der in Rede stehenden Reaction immer etwas freie Sulfinsäure sich bildet, und bei der ausnehmenden Leichtigkeit, mit der diese, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegt wird (vergl. in dieser Beziehung die Abhandlung: „Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen

angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins) ungezwungen annehmen, dass dasselbe unter der Einwirkung der Salzsäure, die sich bei dem Processe bildet, aus der daneben gebildeten Sulfinsäure resultirt.

Da unter den Produkten der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf benzolsulfinsaures Salz sowohl wie auf die entsprechende Toluolverbindung immer etwas Ameisensäureester nachgewiesen wurde (vergl. die Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Schluss. A. a. O.), so schien es angezeigt, nach dem analogen Produkte unter den Produkten der Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das naphtalinsulfinsaure Salz zu suchen.

Dieses geschah in der Weise, dass wir das in Petroläther Unlösliche des Reactionsproduktes in geschlossener Röhre mit überschüssigem Barytwasser erhitzten. Wäre Ameisensäureester vorhanden gewesen, so hätte dieser, wie die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe unter gleichen Bedingungen, sich unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzen, also Veranlassung zur Bildung von Baryumcarbonat geben müssen. Es konnte aber keine Spur dieser Verbindung nachgewiesen werden, Beweis dafür, dass naphtalinsulfinsaures Salz und Chlorkohlensäureester sich abweichender Weise völlig nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2Na + Cl.COOCH_3 = NaCl + C_{10}H_7SO\left.\begin{matrix}\\ CH_3\end{matrix}\right\}O + CO_2$$

zersetzen, dass daneben nicht aber auch der in der Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2Na + ClCOOCH_3 = NaCl + C_{10}H_7SO_2.COOCH_3$$

ausgedrückte Vorgang stattfindet, also Naphtylsulfonameisensäuremethyläther entsteht.[1])

Verhalten des Esters gegen Kalilauge und gegen Wasser.

Erwärmt man den Ester mit wässriger Kalilauge, so löst er sich bald und völlig auf, indem Verseifung zu Methylalkohol

[1]) Entgegen der in unserer vorläufigen Mittheilung: Zur Frage der Tautomerie bei den Sulfinsäuren (Ber. **25**, 230) ausgesprochenen Vermuthung. Der bei 92°—93° schmelzende, für den Ester gehaltene Körper ist nicht ganz reines Disulfoxyd gewesen (s. oben).

und naphtylsulfinsaurem Salze stattfindet.[1]) Die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Uebersättigung mit Salzsäure abgeschiedene und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte β-Naphtylsulfinsäure zeigte den normalen Schmelzp. von 105°.

Ebenso lässt sich der Ester leicht schon durch Kochen mit Wasser spalten, indem zunächst neben Methylalkohol freie Sulfinsäure entsteht, die dann weiter in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegt wird. Die gleiche Umwandlung erfährt der Ester auch beim Verweilen in nicht hermetisch schliessenden Gefässen. Ein Präparat der Verbindung, welches seit dem Juni dieses Jahres in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden ist, erscheint zur Zeit (nach etwa 6 Monaten) dunkel gefärbt und feucht, riecht sehr unangenehm und enthält neben reichlichen Mengen wasserlöslicher Sulfonsäure eine entsprechende Menge von Disulfoxyd, wie aus dem Verhalten gegen wässrige Kalilauge geschlossen werden darf, wodurch das Präparat unter Bildung von wasserunlöslichem β-Naphtyldisulfid (Schmelzp. 132°) zerlegt wird.

Durch die Leichtigkeit, mit der der Sulfinsäureester schon durch Wasser Zersetzung in seine Componenten erfährt, unterscheidet er sich, wie überhaupt die Verbindungen der Kategorie der Sulfinsäureester, wesentlich von allen selbst im Sinne von E. Baumann verseifbaren Sulfonen, da für diese unseres Wissens Verseifbarkeit durch Wasser allein bislang nicht nachgewiesen worden ist.

Oxydation des Esters zu β-Naphtalinsulfonsäureester.

Frisch aus etwa 100 Grm. des Sulfinsäuresalzes bereiteter und mittelst Petroläther gereinigter Sulfinsäureester wurde ohne Verzug mittelst einer 3procent. Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von etwas Benzol und unter jeweiligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit stets schwach sauer reagirte, peroxydirt. Der Process vollzog sich schnell und unter ziemlicher Erwärmung. Als nach Verlauf

[1]) Findet nicht völlige Lösung statt, so enthält der Ester Disulfoxyd, das (s. oben) durch Kalilauge in sulfinsaures Salz und wasserunlösliches Disulfid zerlegt wird.

von etwa einer Stunde die Flüssigkeit dauernd röthlich gefärbt erschien, wurde der Ueberschuss des Oxydans, wie das entstandene Hyperoxydhydrat durch wässrige schweflige Säure entfernt. Es blieb eine reichliche Menge eines öligen Produktes ungelöst, das bald krystallinisch erstarrte und, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus leicht siedendem Petroläther unter Zusatz von etwas Alkohol gereinigt, die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des β-Naphtalinsulfonsäuremethyläthers zeigte.

0,5240 Grm. des Esters, dessen Schmelzpunkt bei 56° lag, gaben 0,5630 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 14,7% Schwefel.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}O$ verlangt 14,4% Schwefel.

Der Ester ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, weit schwieriger in Petroläther. Hinsichtlich seiner krystallographischen Eigenthümlichkeiten hat mir Herr Dr. Luigi Brugnatelli Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

Die aus einer Mischung von Alkohol und Essigäther erhaltenen Krystalle bilden kleine gelbliche, stark glasglänzende, durchsichtige Tafeln nach {001}. — Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}8275 : 1 : 0{,}6016$$
$$\beta = 80° 16'.$$

Berechnet aus:

$$(100) : (001) = 80° 16',$$
$$(100) : (110) = 39° 12',$$
$$(100) : (\bar{1}01) = 60° 29'.$$

Beobachtete Formen: {001}, {100}, {010}, {110}, {$\bar{1}$01}.

Es wurden Zwillinge nach {001} beobachtet.

Keine Spaltbarkeit. Die optischen Axenebenen sind senkrecht zur Symmetrieebene. Die ersten Mittellinien stehen in der Symmetrieebene und im stumpfen Axenwinkel β. Durch die Basis beobachtet man das optische Axenbild mit kleinem Axenwinkel, fast am Rande des Gesichtsfeldes. Starke Dispersion der Axen $\beta < v$ und starke Dispersion der Mittellinien. Doppelbrechung äusserst energisch und negativ.

Kochende Kalilauge wirkte auf den Ester nicht gerade leicht unter Verseifung ein.

Das aus dem Ester auf diesem Wege erhaltene β-naphtalinsulfonsaure Kalium war in Wasser reichlich, sehr schwer selbst in siedendem Weingeist löslich[1]) und hatte die der Formel:

[1]) Es scheint noch nicht beobachtet zu sein, dass das Salz wie auch das entsprechende der α-Säure durch concentrirte Kalilauge aus seiner

$C_{10}H_7SO_3Ka + {}^1/_2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, übereinstimmend mit den betreffenden Angaben von V. Merz.[1])

0,2425 Grm. lufttrocknen Salzes verloren bei 150° 0,01 Grm., entsprechend 4,1% Wasser.

0,1855 Grm. des gleichen Salzes gaben 0,063 Grm. Kaliumsulfat, entsprechend 15,2% Kalium. $C_{10}H_7SO_3Ka + {}^1/_2H_2O$ verlangt 3,5% Wasser und 15,3% Kalium.

Wie durch Kalilauge, so wurde auch durch alkoholisches Ammoniak beim Erhitzen in geschlossener Röhre während einiger Stunden auf 100° der Naphtalinsulfonsäureester zu sulfonsaurem Salze, nicht zu Amid, und Methylalkohol verseift. Das aus dem so erhaltenen Ammonsalz dargestellte Kaliumsalz hatte die Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des β-naphtalinsulfonsanren Kaliums.

0,1780 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,0614 Kaliumsulfat, entsprechend 15,46% Kalium. Die Formel $C_{10}H_7SO_3Ka + {}^1/_2H_2O$ verlangt 15,3% Kalium.

Zum Ueberfluss haben wir zur Vergleichung des auf dem Wege der Oxydation aus dem entsprechenden Sulfinsäureester erhaltenen Sulfonsäureesters mit dem aus Methylalkohol und β-Naphtalinsulfonsäurechlorid sich bildenden Produkte dieses genau nach dem Vorgange von F. Krafft und A. Roos[2]) dargestellt.

Reines, bei 76° schmelzendes β-Naphtalinsulfonchlorid löste sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Tage in Methylalkohol auf. Aus der Lösung wurde durch Wasser ein Produkt gefällt, welches nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemische von Methylalkohol und Essigäther krystallographisch sich als identisch erwies mit dem aus dem Sulfinsäureester erhaltenen Ester und nahezu übereinstimmend mit diesem bei 55°—56° schmolz. Krafft und Roos haben den Schmelzpunkt ihres nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Präparates zu 53°—55° angegeben.

α-Naphtalinsulfinsäuremethyläther.

Der wie die entsprechende β-Verbindung aus α-Naphtalinsulfinsäuresalz und Chlorkohlensäuremethyläther dargestellte α-

wässrigen Lösung, ähnlich den Alkalisalzen höherer Fettsäuren, abgeschieden wird.

[1]) Z. Ch. 1868, 396. Ueber die Monosulfonsäuren des Naphtalins.

[2]) Ueber Sulfonsäureester. Ber. 25, 2255.

Naphtalinsulfinsäuremethyläther bildete ein gelbliches, schwach riechendes, in siedendem Petroläther schwer lösliches Oel, welches in Aether und auch in Weingeist sich leicht auflöste und durch Kalilauge unschwer verseift wurde. Der Ester ist isomer mit dem kürzlich (a. a. O.) ausführlich beschriebenen Methyl-α-naphtylsulfon, welches bei 102°—103° schmilzt und weder durch Kalilauge noch durch Kaliumpermanganat verändert wird.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (s. oben) wurde der Ester zu α-Naphtalinsulfonsäuremethyläther verwandelt, der alle Eigenschaften des neuerdings von F. Krafft und A. Roos (a. a. O.) aus Methylalkohol und α-Naphtalinsulfonchlorid erhaltenen Sulfonsäureesters zeigte. Diese haben den Schmelzpunkt ihres nur durch Waschen mit Wasser gereinigten Präparates zu „ca. 75°“ angegeben. Unser aus Sulfinsäureester erhaltener und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus einer Mischung aus Methylalkohol und Essigäther gereinigter Ester zeigte den Schmelzp. 78°, und ein nach dem Vorgange von Krafft und Roos dargestelltes und ebenso gereinigtes Präparat schmolz bei 77°—78°.

Die Elementaranalyse des Esters aus Sulfinsäureester führte zu folgenden Ergebnissen:

0,0990 Grm. des Esters gaben 0,2135 Grm. Kohlensäure und 0,048 Grm. Wasser, entsprechend 58,8 % Kohlenstoff und 5,3 % Wasserstoff.

0,3302 Grm. des Esters gaben 0,360 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 14,9 % Schwefel.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}O$ enthält 59,5 % Kohlenstoff, 4,5 % Wasserstoff und 14,4 % Schwefel.

Ueber die krystallographischen Eigenthümlichkeiten der Verbindung ist uns von Herrn Dr. L. Brugnatelli Nachstehendes gütigst mitgetheilt worden.

Der Methyläther der α-Naphtalinsulfonsäure bildet kleine und dünne Tafeln nach {001} von hellgelber Farbe. Manchmal sind dieselben von rhombischer Gestalt, öfters sind sie verlängert im Sinne der Brachydiagonale.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8676 : 1 : 0{,}7025.$

Beobachtete Formen: {001}, {010}, {100}, {111}.

	Beobachtet:	Berechnet:
(010) : (111) =	61° 22′	—
(111) : (11$\bar{1}$) =	86° 1′	—
(111) : (1$\bar{1}\bar{1}$) =	112° 53′	112° 57′.

Durch (001) tritt eine optische Mittellinie heraus. Die Kleinheit der Krystalle erlaubte keine weitere optische Beobachtung.

Gegen alkoholisches Ammoniak verhielt sich der Ester wie die entsprechende β-Verbindung, er wurde dadurch zu Sulfonsäuresalz und Methylalkohol verseift.

Das aus dem so resultirenden Ammonsalz erhaltene Kaliumsalz hatte die Zusammensetzung und die Eigenschaften des α-naphtylsulfonsauren Kaliums.

0,526 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° 0,0193 Grm., entsprechend 3,8% Wasser und gaben 0,1916 Grm. Kaliumsulfat, entsprechend 15,4% Kalium.

Nach V. Merz (a. a. O.) hat das Salz die der Formel: $C_{10}H_7SO_3Ka + {}^1/_2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, welche 3,5% Wasser und 15,3% Kalium verlangt.

Auch bei der Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Natriumsalz der α-Naphtalinsulfinsäure entsteht neben dem Sulfinsäureester in der Regel etwas α-Naphtyldisulfoxyd (Schmelzp. 104°—106°), welches von dem Sulfinsäureester unschwer durch leicht siedenden Petroleumäther, worin es sich nicht löst, getrennt werden kann.

β-Naphtalinsulfinsäureäthyläther.

Wie die im Vorigen besprochenen Ester, aus dem Natriumsalz der β-Naphtalinsulfinsäure und Chlorkohlensäureäthylester in Alkohol dargestellt. Dickflüssiges, angenehm aromatisch riechendes, gelbliches Oel, das in Wasser sich nicht löste, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Petroleumäther war und sich durch Kalilauge leicht und völlig verseifen liess.

Bei der Oxydation mittelst einer 3procent. Kaliumpermanganatlösung lieferte der Sulfinsäureester den entsprechenden Sulfonsäureester als ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrte, in Zimmerwärme sich wieder verflüssigte. Der Schmelzpunkt des neuerdings von F. Krafft und A. Roos (a. a. O.) aus dem Chlorid der β-Naphtalinsulfonsäure und Alkohol dargestellten Aethers wird „gegen 11°—12°“ angegeben. Die Verbindung liess sich durch kochende Kalilauge zu Aethylalkohol (nachgewiesen durch die sogen. Jodoformreaction) und sulfonsaurem Salz verseifen. Das aus diesem dargestellte Chloranhydrid schmolz, übereinstimmend mit dem der β-Naphtalinsulfonsäure, bei 76°—77°.

Benzolsulfinsäuremethyläther.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf benzolsulfinsaures Natrium in Methylalkohol als ein ziemlich dünnflüssiges Oel erhalten, welches ähnlich der entsprechenden Aethylverbindung roch, in Wasser unlöslich war und sich in jedem Verhältnisse in Alkohol wie auch in Aether löste. Beim Verweilen an der Luft zersetzte sich der Ester bald unter Abspaltung von Sulfinsäure. Beim Kochen mit Wasser wurde er ebenfalls sehr leicht zerlegt, indem anfangs Methylalkohol und Benzolsulfinsäure sich bildeten, wovon letztere dann weiter in Benzoldisulfoxyd und Sulfonsäure übergeführt wurde. Kalilauge verseifte den Ester glatt und schnell zu Methylalkohol und sulfinsaurem Kalium.

p-Toluolsulfinsäuremethyläther.

Wie die vorige Verbindung dargestellt. Eigenthümlich riechendes, hellgelbes Oel, an der Luft leicht zersetzlich, sich gegen Wasser und Kalilauge wie der Benzolsulfinsäuremethylester verhaltend.

Bei der Oxydation mit einer 3procent. Lösung von Kaliumpermanganat resultirten aus 5 Grm. des Sulfinsäureesters 5 Grm. Sulfonsäureester (Theorie 5,5 Grm.), der, wie der aus Paratoluolsulfonchlorid und Methylalkohol dargestellte Paratoluolsulfonsäuremethyläther, ein farbloses Oel darstellte, welches, in Wasser unlöslich, sich mit Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischen liess. In einer Kältemischung erstarrte es krystallinisch und verflüssigte sich wieder bei etwa 30°. Es besass einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen und nicht stark hervortretenden, aber anhaftenden Geruch.

Aus dem bei der Verseifung des Esters resultirenden sulfonsauren Salze wurde durch Behandlung mit Phosphorchlorid ein Sulfonchlorid dargestellt, welches den Schmelzpunkt des Paratoluolsulfonchlorids (69°) zeigte und ein bei 137°—138° schmelzendes Amid lieferte. Der Schmelzpunkt des p-Toluolsulfonamids wird bei 137° angegeben.

p-Brombenzolsulfinsäuremethyläther.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf das Natriumsalz der p-Brombenzolsulfinsäure[1]) in Methylalkohol geht nicht so lebhaft wie die der Chlorkohlensäureester auf die Alkalisalze der Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure vor sich. Der erhaltene Ester bildete ein gelbliches Oel, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse mit Aether und auch mit Alkohol mischbar und leicht zu verseifen.

Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Benzolsulfinsäureäthyläther bei Ausschluss von Wasser.

In unserer ersten Abhandlung über Sulfinsäureester haben wir mitgetheilt, dass der Benzolsulfinsäureester, sowohl wenn man ihn in Alkohol mit Natriumamalgam behandelt, als auch bei seiner Behandlung mit Zink und alkoholischer Salzsäure Reduction zu Thiophenol erfährt. Da dieser Versuch für die Frage, ob der nascente Wasserstoff an und für sich diese Reduction bewirke, begreiflich nicht als entscheidend angesehen werden kann, weil es recht wohl möglich erschien, dass unter den obwaltenden Bedingungen zunächst eine Verseifung des Esters stattfindet und dann erst die Reduction der dabei sich bildenden Sulfinsäure, so war es von Interesse, den Versuch unter anderen Bedingungen, bei völligem Ausschluss von Wasser zu wiederholen.

Zu dem Ende wurden einige Gramm völlig wasserfreien und alkoholfreien Benzolsulfinsäureesters[2]) in etwa dem 20fachen Volumen von wasserfreiem Benzol gelöst, die Lösung mit Zinkgranalien und Magnesiumpulver versetzt und in einem mit Chlorcalciumröhre (zur Abhaltung der Feuchtigkeit der Luft) versehenen Kölbchen unter Wasserkühlung mit trockenem Salzsäuregase behandelt. Es entwickelte sich reichlich Wasser-

[1]) Das bisher noch nicht beschriebene Salz wurde nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode (Ber. 9, 1586), durch Behandlung des Chlorids der p-Brombenzolsulfonsäure in Alkohol mit Zinkstaub etc. dargestellt.

[2]) Schliesslich durch Aufnehmen in leicht siedendem Petroläther gereinigt und erwies sich völlig mittelst Kalilauge schon unter gewöhnlichem Drucke verseifbar.

stoffgas und daneben in einem gewissen Stadium der Reaction unter Aufschäumen Chloräthyl. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden, während welcher sie immer noch Wasserstoff entwickelte, gestanden hatte, war unter derselben eine tief indigoblau gefärbte ölige Schicht von wasserhaltigem Chlorzink gebildet. Die davon abgegossene, nur wenig gefärbte Benzollösung hinterliess beim Eindunsten im Wasserbade einen Rückstand, der an siedende Kalilauge kaum etwas abtrat und in der Kälte bald krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist lieferte dieses Produkt bei 60° schmelzende Nadeln, die aus Phenyldisulfid bestanden. Ein zweiter, unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch führte zu ganz gleichen Resultaten.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass unter der Einwirkung des nascenten Wasserstoffs der Ester zunächst im Sinne der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + H_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ H \end{matrix}\right\}$$

in Aethylalkohol und eine Subsulfinsäure zerfiel, wovon dann ersterer durch die Salzsäure weiter in Chloräthyl und Wasser, die Subsulfinsäure aber durch den Wasserstoff nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} 2C_6H_5SO \\ H \end{matrix}\right\} + H_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$$

zu Wasser und Disulfid reducirt wurde. Dieses giebt mit Chlorzink eine ähnliche blaue Reaction wie mit Schwefelsäure. Bei der Leichtigkeit, mit der nascenter Wasserstoff Phenyldisulfid zu Thiophenol reducirt:

$$(C_6H_5)_2S_2 + H_2 = 2C_6H_6S$$

erschien es auffallend, dass die Reduction nicht bis zur Bildung dieser Verbindung gegangen war. Es zeigte sich aber, dass nascenter Wasserstoff in Benzol — bei Ausschluss von Wasser — auf Phenyldisulfid ohne Einwirkung ist. Nach längerer Behandlung einer Zink und Magnesium enthaltenden benzolischen Lösung der Verbindung mit trocknem Salzsäuregase enthielt die Lösung auch nicht die kleinste Menge von Phenylsulfhydrat, nur völlig unverändertes Disulfid.

In dem beregten Verhalten des Sulfinsäureesters, seiner leichten Reducirbarkeit zu Alkohol und Disulfid darf ein

weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Verbindungen seiner Kategorie und den verseifbaren Sulfonen erblickt werden. Der Eine von uns hat nämlich für das Aethylendiphenylsulfon und die entsprechende Tolylverbindung bestimmt nachgewiesen[1]), dass diese Verbindungen gegen Zink und Salzsäure in Alkohol sich völlig indifferent verhalten, woraus man wohl ohne experimentelle Prüfung den Schluss ziehen darf, dass sie auch nicht bei Ausschluss von Wasser durch nascenten Wasserstoff einer Reduction zugängig sein werden. Hiergegen kann nicht etwa geltend gemacht werden, dass doch nachgewiesenermassen die in Rede stehenden verseifbaren Disulfone durch Natriumamalgam in Alkohol unter Bildung von Thiophenol reducirt würden, da begreiflich unter diesen Umständen nicht allein der Wasserstoff, sondern gleichzeitig das sich bildende Aetzalkali in Betracht kommt, und dieses auf die Sulfone bekanntlich unter Erzeugung von Sulfinsäuresalz reagirt.

Verhalten des Benzolsulfinsäureesters gegen Ammoniak.

Bereits in unserer früheren Abhandlung über Sulfinsäureester haben wir erwähnt, dass der Benzolsulfinsäureester durch alkoholisches Ammoniak Verseifung erfährt, keineswegs aber in ein Amid der Sulfinsäure übergeführt wird. Neue Versuche, bei welchen wir Ammoniakgas sowohl auf eine Lösung des Esters in Benzol, als auch auf den reinen Ester unter Erwärmen einwirken liessen, haben leider ebenfalls nicht zu dem gesuchten Amid geführt, sondern lediglich ergeben, dass auch unter diesen Bedingungen das Agens ohne Einwirkung auf den Ester ist.

Chlorkohlensäureäther und Nichtalkalisalze der Benzolsulfinsäure.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen der Darstellung von Sulfinsäureestern kamen, wie bei denen, worüber in einer früheren Abhandlung berichtet wurde, immer nur Alkalisalze von Sulfinsäuren zur Anwendung, so dass die Frage,

[1]) Vergl. R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone; dies. Journ. [2] 30, 171 u. 321.

ob andere Salze der Säuren sich gegenüber Chlorkohlensäureestern analog den Alkalisalzen verhalten, als eine offene angesehen werden musste. Wir haben es desshalb für angezeigt gehalten, eine Reihe nicht zu den Alkalisalzen gehörender Salze der Benzolsulfinsäure auf Chlorkohlensäureäthyläther einwirken zu lassen, um die Frage, ob dabei auch Sulfinsäureäther entsteht oder ob die Reaction eine andere Richtung einschlägt, zur experimentellen Erledigung zu bringen. Soweit unsere Versuche einen Schluss gestatten, wirken diese Salze, wenn von dem Anilinsalz abgesehen werden darf, analog den Alkalisalzen, d. h. unter Bildung von Sulfinsäureestern auf den Chlorkohlensäureester in Alkohol ein.

Ammonsalz.[1]) Prompte Einwirkung. Bildung eines öligen, leicht und völlig verseifbaren Produktes von den Eigenschaften des Sulfinsäureesters.

Aethylaminsalz.[2]) Verhält sich wie das Ammonsalz. Produkt leicht und völlig verseifbar.

Anilinsalz.[3]) Keine Kohlensäureentwicklung. Nach dem Verdunsten des Alkohols Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aether nimmt aus der schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit ein Produkt auf, welches nach einiger Zeit erstarrte, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 51° schmolz und aus Phenylurethan bestand. Der alkalischen Lösung entzog nach dem Ansäuern mit Salzsäure Aether reichliche Mengen Benzolsulfinsäure. Hiernach hatte der Chlorkohlensäureester auf das Anilin des benzolsulfinsauren Salzes wie auf freies Anilin nach der Gleichung:

$$CO\begin{<}Cl\\OC_2H_5\end{>} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = HCl + CO\begin{<}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{>},$$

also unter Bildung von Phenylurethan und Salzsäure eingewirkt.

Baryumsalz. Verhielt sich normal. — Zinksalz. Desgleichen. — Silbersalz. Sehr träge Einwirkung. Geruch

---

[1]) Wurde aus Alkohol wie aus Wasser in wasserhellen Tafeln erhalten.

[2]) Aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirend.

[3]) Aus Alkohol wie aus Wasser in gelblichen Tafeln erhalten.

nach Chlorkohlensäureester erst nach einigen Tagen verschwunden. Viel freie Sulfinsäure gebildet, daneben aber nur leicht und völlig verseifbarer Sulfinsäureester, keine Spur von Sulfon.

Zinksalze und Silbersalze von Sulfinsäuren und Halogenalkyle.

Die Alkalisalze von Sulfinsäuren geben bekanntlich mit Halogenalkylen Sulfone.[1]) Ob andere Salze der Sulfinsäuren sich gegen die genannten Alkylverbindungen analog verhalten, stand dahin. Wir haben deshalb Zinksalze wie auch Silbersalze[2]) jener Säuren auf Jodalkyle einwirken lassen; es zeigte sich, dass dabei immer Sulfone, niemals die isomeren Sulfinsäureester entstanden.

Benzolsulfinsaures Zink wurde im geschlossenen Rohre in Alkohol einige Zeit mit Jodäthyl auf etwa 105° erhitzt.[3]) Es hatte sich eine reichliche Menge einer wasserunlöslichen Verbindung gebildet, die den Schmelzpunkt (42°) und auch die sonstigen Eigenschaften des Aethylphenylsulfons zeigte. Sulfinsäureäther oder Zersetzungsprodukte dieses Esters — Sulfinsäure, Sulfonsäure, Disulfoxyd u. s. w. — konnten nicht nachgewiesen werden. Analog verhielten sich gegeneinander p-toluolsulfinsaures Zink und Jodäthyl, sie gaben beim Erhitzen unter Alkohol in geschlossener Röhre auf etwa 105° nur Jodzink und Aethyltolylsulfon, dessen Schmelzpunkt bei 56° lag, übereinstimmend mit dem des aus sulfinsaurem Natrium und Bromäthyl dargestellten Aethylparatolylsulfons.

Ebenso reagirte das Silbersalz der Benzolsulfinsäure mit Jodmethyl sowohl wie mit Jodäthyl nur unter Bildung von Sulfonen, als die Verbindungen in Alkohol in geschlossener Röhre auf etwas über 100° einige Zeit erhitzt wurden, nicht auch unter Entstehung von Sulfinsäure-

---

[1]) R. Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren; neue Synthese der Sulfone. Ber. 13, 1272.

[2]) Silbersalze reagiren ja bekanntlich oft ganz anders als andere Salze auf ein und dieselben Verbindungen.

[3]) Unter gewöhnlichem Drucke scheinen beide Verbindungen, wenn überhaupt, nur sehr langsam auf einander einzuwirken.

estern oder von Zersetzungsprodukten dieser. Das auf diesem Wege erhaltene Methylphenylsulfon zeigte den Schmelzp. 88°, wie das aus sulfinsaurem Natrium und Bromäthyl entstehende Sulfon, während das Aethylphenylsulfon, übereinstimmend mit dem auf dem üblichen Wege aus sulfinsaurem Alkali resultirende Sulfon bei 42° sich verflüssigte.

Versuche der Ueberführung des Benzolsulfinsäureäthylesters in das isomere Sulfon.

Neue Versuche der Ueberführung des Esters in die isomere Verbindung, die im Anschluss an die früheren (a. a. O.) unternommen wurden, haben wiederum nur negative Ergebnisse geliefert. Sie mögen im Folgenden kurz dargelegt werden.

1. Benzolsulfinsäurester wurde unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure etwa eine halbe Stunde auf 80° erwärmt. Keine Sulfonbildung.

2. Eine Lösung des Esters in Schwefelkohlenstoff wurde unter Zusatz von einer reichlichen Menge Jod einige Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Der Ester blieb unverändert.

3. Der Sulfinsäureester wurde in einer geschlossenen Röhre für sich erhitzt. Bei 120° zeigte er keine Veränderung. Beim Erhitzen auf 130° hatte sich etwas einer harzigen Masse gebildet, die aber in Kalilauge löslich war. Bei weiterem Erhitzen bis auf 150° trat bedeutende Zersetzung ein. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, es entwichen brennbare Gase und der Inhalt war in eine dunkle, theerige Masse verwandelt, der Alkohol nur Spuren dunkler, zäher Substanz entzog. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führte ein letzter Versuch, bei dem der Ester der Benzolsulfinsäure im geschlossenen Rohre unter Zusatz von Jod erhitzt wurde.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure;

von

J. M. Lovén.

In einer vor längerer Zeit erschienenen Publication[1]) habe ich einen aus Schwefelwasserstoff und Pyrotraubensäure erhaltenen Körper erwähnt, dessen Zusammensetzung nach den allerdings nicht sehr scharf stimmenden Analysen durch die Formel: $C_6H_{10}S_3O_4$ ausgedrückt, und welcher vermuthungsweise als Trithiodilactylsäure: $(HOCOC_2H_4)_2S_3$ bezeichnet wurde.

In der citirten Abhandlung habe ich diesen Körper nur als ein verhältnissmässig leicht fassbares Zwischenglied bei der Ueberführung der Pyrotraubensäure in Thiomilchsäure berücksichtigt, und es war in der That meine Absicht, auf die Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Pyrotraubensäure bald wieder zurückzukommen und namentlich die für das betreffende Produkt aufgestellte Constitutionsformel etwas näher zu begründen.

Verschiedene Umstände haben dazu beigetragen, die Ausführung dieser Absicht zu verzögern. Bemerkt sei jedoch, dass der fragliche Körper bereits vor der Veröffentlichung der eben citirten Abhandlung in einer in schwedischer Sprache veröffentlichten Arbeit[2]), von welcher jene wesentlich eine abgekürzte deutsche Uebersetzung ist, etwas ausführlicher besprochen war.

Leitet man in ganz concentrirte Pyrotraubensäure Schwefelwasserstoff ein, so wird dieser ziemlich leicht absorbirt. Es bildet sich hierbei ein weisser, krystallinischer Niederschlag, dessen Menge so zunimmt, dass die ganze Masse nach einiger Zeit erstarrt. Dieser schon von Böttinger[3]) beobachtete Körper ist sehr unbeständig, und es ist mir ebensowenig wie diesem Forscher gelungen, ihn umzukrystallisiren, resp. sicher in reinem Zustande darzustellen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, (1884) 366—378.
[2]) Lunds Univ. Årsskrift, 18.
[3]) Ann. Chem. 188, 320 ff.

Er besteht aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten Nadeln, die, in der Flüssigkeit gelassen, sowohl an der Luft als in einem verschlossenen Gefässe schon über Nacht zerfliessen. In Wasser wie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er äusserst leicht löslich, ist aber aus einer solchen Lösung nicht unverändert wieder zu erhalten.

Wegen dieser unangenehmen Eigenschaften habe ich von einer eingehenderen Untersuchung dieses Produktes aus Schwefelwasserstoff und Pyrotraubensäure Abstand genommen. Es sei hier nur noch auf die, wie es scheint, ziemlich mühsamen Versuche Böttinger's verwiesen, welcher für den fraglichen Körper die Formel: $C_3H_4SO_2 + C_3H_4O_3$ angiebt.

Ich führe diese Thatsachen hier nur an, um zu zeigen, dass dieser Körper mit dem von mir durch erschöpfende Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wässrige Pyrotraubensäure dargestellten nicht identisch ist.

Leitet man in vom Anfang an verdünnte Pyrotraubensäure oder auch in die wässrige Lösung der oben genannten erstarrten Masse Schwefelwasserstoff ein, so wirkt dieser bei Zimmertemperatur, wenn überhaupt, äusserst träge ein, beim Erwärmen auf etwa 60°—70° dagegen wird das Gas bei nicht zu schnellem Einleiten fast völlig verschluckt. Am vortheilhaftesten ist es, eine etwa 50procent. Pyrotraubensäure zu verwenden und zur Sättigung einen verschlossenen, mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kolben zu benutzen, damit der Luftzutritt während der Einleitung des Gases möglichst vermieden werde.

Ist die Sättigung vollständig, so giebt eine Probe der Lösung mit Phenylhydrazinacetat keine Reaction auf Pyrotraubensäure mehr. Die Gewichtszunahme des Kolbens entspricht dann nahezu 3 Mol. Schwefelwasserstoff auf 2 Mol. Pyrotraubensäure.

Fügt man zu der völlig gesättigten Lösung rauchende Salzsäure hinzu, so lange dadurch noch eine Trübung erzeugt wird, so schlägt sich ein dickes Oel nieder, das beim Innehalten der angeführten Massregeln nur schwach gelblich ist und in wenigen Tagen grösstentheils zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Aus der wässrigen Lösung krystallisiren auch direct Schuppen des nämlichen Körpers in reinerem Zu-

stande aus. Nach dem Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit wird die krystallinische Masse auf einem unglasirten Teller getrocknet.

Behufs weiterer Reinigung durch Umkrystallisiren hat sich Chloroform als geeignetes Lösungsmittel erwiesen. In der Wärme löst sich der Körper darin sehr leicht und kann beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirt erhalten werden. Durch Abdampfen der ziemlich dickflüssigen Mutterlauge erhält man eine schmierige Masse, in der noch Krystallschuppen eingebettet sind. Letztere kann zweckmässig auf Thiomilchsäure[1]) verarbeitet werden.

Der wie oben dargestellte Körper krystallisirt in glänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. In heissem Wasser löst er sich leicht und scheidet sich beim Erkalten als ein schliesslich krystallisirendes Oel ab. In kaltem Wasser ist er ziemlich schwer und in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure sehr wenig löslich. Der Schmelzp. liegt bei 95°.

Die Substanz ist eine ausgeprägte Säure, indem sie sauer reagirt und Kohlensäure aus Carbonaten verdrängt. Indessen habe ich keine gut definirten Salze davon darstellen können. Wird die Säure in kaustischem oder kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak gelöst, so spaltet die Lösung bereits beim Stehen in der Kälte und sofort beim Erwärmen Schwefel ab, der sich entweder als Niederschlag ausscheidet oder, wenn die Lösung alkalisch ist, unter Gelbfärbung Polysulfuret giebt. Bleiacetat erzeugt einen weissen, Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag; in beiden Fällen tritt aber bald Schwärzung durch Bildung von Sulfid ein.

Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chloroform und dann einmal aus Wasser umkrystallisirt.

1. 0,1088 Grm. gaben 0,3119 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1910 Grm. lieferten 0,5470 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,2894 Grm. gaben 0,3184 Grm. CO_2 und 0,1155 Grm. H_2O.

		Berechnet für $C_6H_{10}S_3O_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_6	72	29,75 %	—	—	30,01 %
H_{10}	10	4,13 „	—	—	4,43 „
S_3	96	39,67 „	39,28	39,33 %	—
O_4	64	26,45 „			
	242	100,00 %			

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 368.

Die früher auf Grund weniger gut stimmender Analys nicht ganz reiner Substanz aufgestellte Formel hat sich so bestätigt.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde die dur die Substanz bewirkte Gefrierpunktserniedrigung von Eises bestimmt.

1. Concentration (Menge der Substanz auf 100 Gew.-Thle. Eises 0,888 Grm.; Depression 0,15°, Molekulargewicht = $\frac{39{,}0 \,.\, 888}{0{,}15} = 231$.

2. Concentration 2,82, Depression 0,45°, Molekulargewicht $\frac{39 \,.\, 2{,}82}{0{,}45} = 244$.

3. Concentration 6,8, Depression 1,0°, Molekulargew. = 39 . 6,8 = 2
Das aus der Formel $C_6H_{10}S_3O_4$ berechnete Molekulargewicht ist 2

Was die Constitution des Körpers betrifft, so sind wege seiner Bildungsweise zwei Möglichkeiten zu berücksichtige Jedenfalls ist wohl anzunehmen, dass in der Pyrotraubensäu zunächst der Ketonsauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht wir

$$HO.CO.CO.CH_3 + H_2S = HO.CO.CS.CH_3 + H_2O.$$

Die so entstandene Thiopyrotraubensäure würde da Schwefelwasserstoff anlagern. Dies kann aber auf zweierl Weise gedacht werden, nämlich entweder so, dass Schwef an Kohlenstoff gebunden wird und also nach der Gleichung

(1) $$\begin{matrix} HO.CO.CS.CH_3 \\ HO.CO.CS.CH_3 \end{matrix} + H_2S = HO.CO.C\begin{matrix} CH_3 \\ SH \\ S \\ SH \\ CH_3 \end{matrix}$$

eine Säure, die zugleich Sulfid und Sulfhydrat wäre, entsteh oder so, dass Wasserstoff an Kohlenstoff und Schwefel a Schwefel angelagert wird nach folgender Gleichung:

(2) $$\begin{matrix} HO.CO.CS.CH_3 \\ HO.CO.CS.CH_3 \end{matrix} + H_2S = \begin{matrix} HO.CO{-}CH{-}CH_3 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ HO.CO{-}CH{-}CH_3 \end{matrix},$$

wonach das Produkt zugleich Säure und Trisulfid wäre.

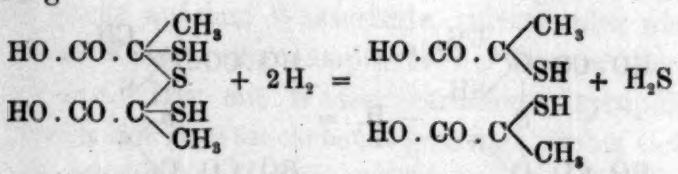
In meinen früheren Mittheilungen habe ich den Körper, allerdings mit Vorbehalt, als Trithiodilactylsäure bezeichnet, somit der Formel (2) den Vorzug gegeben und zwar aus folgenden Gründen:

1. Bei der erwähnten Abspaltung von Schwefel entsteht, wenn auch nicht glatt, Dithiodilactylsäure $(HOCOC_2H_4)_2S_2$ (vergl. Böttinger's Angaben über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf pyrotraubensaures Silber.[1]))

2. Durch Reduction entsteht, wie es scheint, glatt Schwefelwasserstoff und Thiomilchsäure[2]), was nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}HO.CO.C_2H_4.S\\HO.CO.C_2H_4.S\end{matrix}\right\}S + 2H_2 = \begin{matrix}HO.CO.C_2H_4.SH\\HO.CO.C_2H_4.SH\end{matrix} + H_2S,$$

leicht erklärlich wäre, wogegen eine Zersetzung nach der Gleichung:



wegen der Beständigkeit der Thiodilactylsäure $(HOCOC_2H_4)_2S$ Reductionsmitteln gegenüber unwahrscheinlich ist.

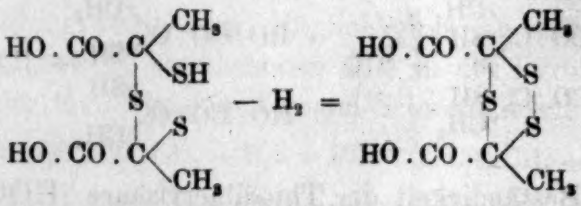
3. Dem fraglichen Körper scheint jeder Charakter eines Mercaptans, resp. einer Mercaptansäure völlig abzugehen. Allerdings kann dem Umstande, dass ich davon keine Metallderivate, die den Mercaptidsäuren der Thioglycolsäure und der Thiomilchsäuren entprechen, habe darstellen können, kein allzu grosses Gewicht beigelegt werden, da derartige Derivate zu unbeständig sein könnten, um sich isoliren zu lassen. Doch scheint die Nichtexistenz eines Kupfermercaptides schon aus dem Verhalten gegen Kupferacetat hervorzugehen, womit die Säure, gleichgültig ob sie überschüssig ist oder nicht, zunächst einen grünlichen Niederschlag giebt, während die Thioglycolsäure und die beiden Thiomilchsäuren, wenn sie überschüssig sind, damit hellgelbe Mercaptidsäuren des einwerthigen Kupfers geben, mit überschüssigem Kupfersalz dagegen violette Niederschläge oder Färbungen erzeugen.

[1]) Ann. Chem. 188, 320.
[2]) Dies. Journ. [2] 29, 376.

Auch die zuerst von Andreasch[1]) für die Thioglycolsäure angegebene, äusserst empfindliche Eisenchloridreaction, die nach meinen Beobachtungen auch bei den Thiomilchsäuren und der Thioacetonsäure[2]), nach Klason[3]) mit einigen Modificationen bei jedem Sulfhydrat eintrifft, bleibt bei der hier in Frage stehenden Säure völlig aus.

Die Neigung der Sulfhydrate, unter Bildung eines Bisulfides oxydirt zu werden, zeigt die Säure auch nicht. An der Luft wird sie auch bei jahrelangem Aufbewahren nicht verändert; Eisenchlorid, Jod und sogar salpetrige Säure greifen sie in wässriger Lösung nicht an.

Wäre diese Säure nach der Mercaptanformel constituirt, müsste sie durch derartige, gelinde wirkende Oxydationsmittel nach der Gleichung:



reagiren.[4])

Diese Thatsachen, die mir im Wesentlichsten schon zur Zeit der Publication der genannten Abhandlung bekannt waren, sind es, die mich bewogen haben, den Körper als Trithiodilactylsäure anzusprechen.

Heute bin ich in der Lage, noch eine Thatsache hinzufügen zu können, die als eine Bestätigung der früher von mir angenommenen Constitution angesehen werden muss, nämlich das Verhalten bei der Oxydation.

Da bei der Oxydation vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung schon das Alkali Abspaltung von Schwefel herbeiführen könnte, und das Oxydationsprodukt wahrscheinlich auch nicht leicht zu isoliren wäre, habe ich die betreffende Substanz in wässriger Lösung mit Brom behandelt.

---

[1]) Ber. 12, 1390.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 112.

[3]) Ber. 14, 409.

[4]) Vergl. Baumann, Ber. 23, 1870 ff.: Die Bildung von Trimethylentetrasulfid aus Dithiotrimethylenmercaptan.

Zu einer kalten, ziemlich verdünnten Lösung der Säure wurde unter kräftigem Schütteln Brom nach und nach gefügt. Unter beträchtlicher Erwärmung, die durch Kühlen möglichst gemässigt wurde, löste sich das Brom mit sofortiger Entfärbung auf, bis für 1 Mol. der Säure 8 Mol. verbraucht waren. Bei weiterem Hinzufügen blieb die gelbrothe Farbe bestehen.

Da ich befürchtete, dass die nicht ganz vermiedene Erwärmung von Einfluss sein könnte, wurde bei einem zweiten Versuche mit sehr verdünnter Lösung gearbeitet, indem das Brom zuvor in Wasser gelöst wurde. Es gelang so, jede bemerkbare Temperaturerhöhung auszuschliessen; das Resultat dieses Versuches war jedoch von dem des ersten nicht verschieden.

Die mit Brom bis zur bleibenden Färbung versetzte Lösung wurde auf dem Wasserbade, zuletzt unter wiederholtem Zusatz von Wasser, eingedampft, bis der Bromwasserstoff völlig entfernt war. Der mit Wasser verdünnte, syrupdicke Rückstand wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, wobei sich Baryumsulfat in erheblicher Menge ausschied. Das Filtrat wurde bis zur Entstehung einer Krystallhaut eingeengt. Aus der Lösung krystallisirten kleine, anscheinend rechtwinklige, glänzende Schuppen aus.

Analysen:

1. 0,3960 Grm. verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0343 Grm. Beim weiteren Erhitzen auf 180° verlor das Salz nur noch 0,0004 Grm. und zeigte schon Zeichen von beginnender Zersetzung. Der Rückstand gab 0,2892 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2584 Grm. verloren bei 130° 0,0222 Grm.
3. 0,1993 Grm., bei 130° getrocknet, lieferten 0,1597 Grm. $BaSO_4$.
4. 0,824 Grm. verloren bei 100° 0,074 Grm.
5. 0,648 Grm. gaben 0,475 Grm. $BaSO_4$.
6. 0,2732 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes wurden behufs Schwefelbestimmung nach Klason[1]) in einem mit salpetrigen Dämpfen beladenen Luftstrom verbrannt. Der Rückstand im Schiffchen wog 0,2209 Grm. und lieferte nach dem Digeriren mit Salzsäure, Auswaschen und Glühen 0,2051 Grm. $BaSO_4$. Aus dem Inhalt der Vorlage wurden noch 0,0131 Grm. $BaSO_4$ erhalten, also zusammen 0,2182 Grm. $BaSO_4$.
7. 0,8912 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes lieferten 0,1188 Grm. H_2O und 0,4189 Grm. CO_2.

[1]) Ber. 19, 1910.

Die Analysen 4 und 5 sind von Hrn. H. Keiller ausgeführt worden.

Im wasserhaltigen Salz.

	Berechnet für $Ba\begin{matrix}OSO_2\\OCO\end{matrix}C_2H_4+1^1/_2H_2O$:	1.	2.	4.	5.
Ba	43,35	42,94	—	—	43,10 %
H_2O	8,54	8,67	8,59	8,98 %	— .

Im wasserfreien Salz.

		Berechnet für $Ba\begin{matrix}SO_3\\CO_2\end{matrix}C_2H_4$:	1.	3.	6.	7.
Ba	137	47,40 %	47,01	47,12	—	—
C_3	36	12,46 „	—	—	—	12,82 %
H_4	4	1,38 „	—	—	—	1,44 „
S	32	11,07 „	—	—	10,97 %	—
O_5	80	27,69 „				
	289	100,00 %.				

Löslichkeitsbestimmung.

1. 4,1171 Grm. bei 20° gesättigter Lösung gaben beim Abdampfen und Trocknen bei 130° 0,2647 Grm. Salz.

2. 10,18 Grm. bei 20° gesättigter Lösung gaben ebenso 0,6327 Grm. Salz.

100 Theile Wasser lösen also bei 20° nach Versuch 1 6,87 Theile, nach Versuch 2 6,697 Theile wasserfreies Salz.

Die Zusammensetzung entspricht somit einem sulfopropionsauren Baryum mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Nach der von mir angenommenen Constitution des Körpers $C_6H_{10}S_2O_4$ ist auch bei seiner Oxydation α-Sulfopropionsäure zu erwarten.

In der That schienen die Eigenschaften des Baryumsalzes ziemlich genau mit den von Kurbatow[1]) für das α-sulfopropionsaure Baryum überein zu stimmen. So fand Kurbatow in zwei Versuchen, dass 100 Theile Wasser 7,45 und 7,185 Theile wasserfreies Salz lösen. Das Salz soll nach ihm in glänzenden Schuppen krystallisiren und in Alkohol schwer löslich sein, was ich auch gefunden habe. Indessen krystallisirt das α-sulfopropionsaure Baryum nach Kurbatow mit

[1]) Ann. Chem. 173, 6 (1874).

2 Mol. Krystallwasser, was einem Wassergehalte von 11,08 % entsprechen würde.

Man könnte daher an einer Identität des von mir erhaltenen Salzes mit β-sulfopropionsaurem Baryum denken. Von diesem ist jedoch das Salz erheblich verschieden, indem nach Rosenthal[1]) das β-sulfopropionsaure Baryum mit 5 Mol. Wasser krystallisirt und erst in 154,3 Theilen Wasser von 17° löslich ist, also eine 10 Mal geringere Löslichkeit als das Baryumsalz der α-Sulfopropionsäure besitzt.

Um die Frage nach einer etwaigen Identität mit dem jedenfalls sehr ähnlichen α-sulfopropionsaurem Baryum zu entscheiden, schien eine directe Vergleichung damit geboten.

Nach der a. a. O. gegebenen Vorschrift von Kurbatow stellte ich aus Propionsäure und Chlorschwefelsäure α-Sulfopropionsäure dar, und führte sie in Baryumsalz über.

Dies zeigte nun nicht blos dasselbe Aussehen, sondern besass auch denselben Krystallwassergehalt von $1^1/_2$ Mol. wie das Baryumsalz des mehrerwähnten Oxydationsproduktes.

Analysen:

1. 0,5071 Grm. verloren bei 130° 0,0440 Grm. Der Rückstand lieferte 0,3734 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,3174 Grm. verloren bei 130° 0,0281 Grm. Der Rückstand gab 0,2333 Grm. $BaSO_4$.

Im wasserhaltigen Salz.

	Berechnet für $Ba\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}C_2H_4+1^1/_2H_2O$:	Berechnet für $Ba\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}C_2H_4+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	8,54	11,08	8,69	8,85 %.

Im wasserfreien Salz.

	Berechnet für $Ba\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}C_2H_4$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	47,4	47,2	47,42 %.

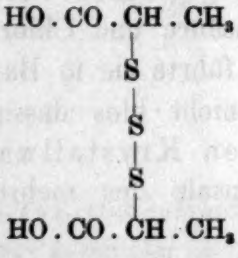
Die Ursache des abweichenden Resultates Kurbatow's muss vorläufig unerklärt bleiben. Bemerkt sei, dass ich mög-

[1]) Ann. Chem. 233, 15.

lichst frisch krystallisirtes, zwischen Papier abgepresstes Salz zu den Krystallwasserbestimmungen nahm.

An der Identität des durch Einwirkung von Brom und Wasser auf den Körper $C_6H_{10}S_3O_4$ erhaltenen Produktes mit α-Sulfopropionsäure kann wohl jetzt nicht gezweifelt werden. Bemerkenswerth ist es auch, dass bei dieser Reaction ausser Bromwasserstoff, Schwefelsäure und α-Sulfopropionsäure kein greifbares Produkt gebildet wird. Bei der Krystallisation erhält man auch aus den letzten Tropfen der Mutterlauge das nämliche Baryumsalz in fast reinen Krystallen.

Diese glatte Oxydation zu α-Sulfopropionsäure und Schwefelsäure war nach der früher von mir angenommenen Constitutionsformel:



vorauszusehen; dieser Process würde aber, wenn man das Produkt aus Pyrotraubensäure und Schwefelwasserstoff als eine Mercaptansäure auffassen wollte, ohne jede Analogie dastehen. Da, wie erwähnt, die fragliche Substanz übrigens nicht die Eigenschaften eines Mercaptans zeigt, muss wohl obige Formel als diejenige angesehen werden, die dem Verhalten des Körpers am besten entspricht, und somit diese wie auch der von mir für denselben gewählte Name Trithiodilactylsäure als völlig berechtigt angesehen werden.

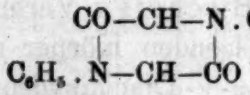
Gothenburg, Chemisches Laboratorium des Chalmers'schen Instituts, im November 1892.

Zur Kenntniss der Piazinabkömmlinge;

von

P. W. Abenius.

In seiner letzten Abhandlung über die „Piperazingruppe“[1]) erwähnt C. A. Bischoff, dass er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäureanilid eine bei 237° schmelzende Verbindung dargestellt hat, für welche er vorläufig die Constitution:

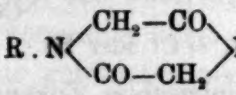


als wahrscheinlich angiebt.

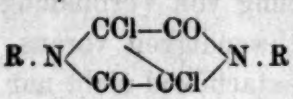
Gelegentlich meiner Untersuchungen über Piazinabkömmlinge habe auch ich meinerseits eine Verbindung bekommen, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die oben angegebene Constitution besitzt, ohne jedoch mit der Bischoff'schen Verbindung identisch zu sein.

Durch die erwähnte Mittheilung Bischoff's sehe ich mich veranlasst, über meine Versuche, die seit mehr als Jahresfrist in meiner Inauguraldissertation niedergelegt wurden, auch hier kurz zu berichten.

Aus meinen früheren Mittheilungen über Piazinabkömmlinge[2]) geht hervor, dass Phosphorpentachlorid bei der Einwirkung auf α-γ-Diacidihydropiazine[3]):



theils chlorirend, theils wasserstoffentziehend einwirkt, indem Verbindungen erzeugt werden, deren Constitution durch die Formel:



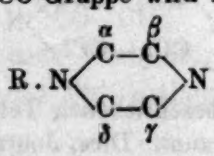
ausgedrückt wurde.

---

[1]) Ber. **25**, 2952.

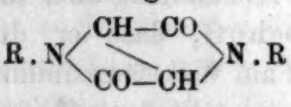
[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 296; **40**, 425; **41**, 79.

[3]) Die Stellung der CO-Gruppe wird nach dem Schema:



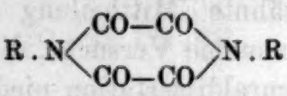
bezeichnet.

Von diesen α-γ-Diacidichlorpiazinen habe ich die Diphenyl- und Di-o-tolylverbindung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor gekocht, und dabei wohl charakterisirte chlorfreie Verbindungen bekommen, die unzweifelhaft α-γ-Diacipiazine von der Zusammensetzung:



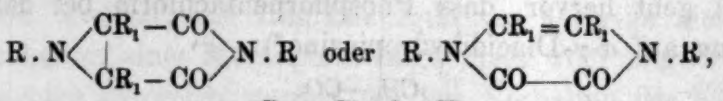
sind. Die Diphenylverbindung schmilzt oberhalb 300° und ist folglich mit dem nach Bischoff's Vermuthung ähnlich constituirten bei 234° schmelzenden Körper nicht identisch.

Dass die aus den α-γ-Diacidihydropiazinen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erzeugten chlorhaltigen Verbindungen und somit auch ihre chlorfreien Reductionsprodukte in der That wahre Piazinabkömmlinge mit an den Stickstoffatomen gebundenen aromatischen Radicalen sind, geht unzweideutig aus dem Umstande hervor, dass sie bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in Tetracipiazine[1]):



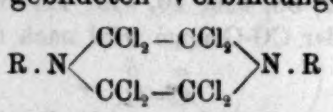
übergehen.

Zwar könnte man auch annehmen, dass dem vorliegenden Diacipiazine eine der Formeln:



(R_1 = Cl oder H)

zukommt, die mit der empirischen Zusammensetzung und der Bildung von Tetracipiazinen bei der Oxydation im Einklang stehen. Die Entstehung von Verbindungen dieser Constitution setzt jedoch mit Nothwendigkeit voraus, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht nur die Wasserstoffatome, sondern auch die Sauerstoffatome des α-γ-Diacidihydropiazinkerns durch die äquivalente Menge Chlor vertauscht werden, und dass die zuerst gebildeten Verbindungen:

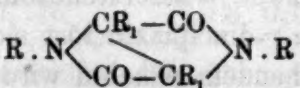


[1]) Die früher von mir beschriebenen Tetracipiazine wurden Dioxanilid und Dioxal-p-toluid benannt. Dies. Journ. [2] 41, 80.

spontan oder beim Zusatz von Wasser in die Diacidichlorpiazine übergehen.

Die Annahme eines solchen Zwischenproduktes bleibt jedoch schon aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, weil es schwer zu verstehen wäre, warum die vier CCl_2-Gruppen, wann einmal gebildet, bei der folgenden Umwandlung sich so wesentlich verschieden verhalten würden, dass zwei in CO-Gruppen, zwei in CCl-Gruppen übergehen sollten. Noch unwahrscheinlicher wird diese Annahme dadurch, dass die Tetracipiazine, die allerdings viel leichter als die α-γ-Diacidihydropiazine die supponirten Zwischenprodukte geben würden, bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Diacidichlorpiazine nicht übergeführt werden können.

Ohne Zweifel findet die Reaction ihre einfachste Erklärung in der Weise, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Sauerstoffatome des Piazinkerns, in Analogie mit dem Verhalten des Knorr'schen Phenylmethylpyrazolons[1]), vollkommen intact bleiben, während die Methylengruppen in chlorsubstituirte Methingruppen übergehen. Diese Erklärungsweise des Reactionsverlaufes führt indessen zu der Constitutionsformel:

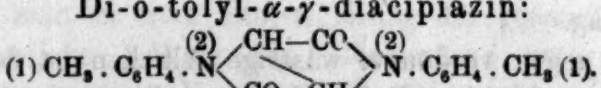


(R_1 = Cl oder H)

die ich auch für die von mir untersuchten Diacipiazine als die wahrscheinlichste angenommen habe.

Die in erster Linie gebildeten α-γ-Diacidichlorpiazine sind schon früher beschrieben worden, und da ich über dieselben nichts wesentliches hinzuzufügen habe, gebe ich hier nur einen kurzen Bericht über die Darstellung und Eigenschaften des Di-o-tolyl- und Diphenyl-α-γ-diacipiazins nebst denjenigen des aus dem ersteren durch Oxydation neu gewonnenen Di-o-tolyltetracipiazins.

Di-o-tolyl-α-γ-diacipiazin:



Zur Herstellung dieser Verbindung wurde das Di-o-tolyl-α-γ-diacidichlorpiazin mit 1 Thl. rothem Phosphor und 20 Thln.

[1]) Ann. Chem. 238, 178.

concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) etwa zwei Stunden lang rückfliessend gekocht. Nach dieser Zeit wurde die Lösung thunlichst klar von dem Phosphor abgegossen und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt, wobei ein mikrokrystallinisches Pulver ausfiel. Dasselbe wurde in siedendem Alkohol gelöst, und die letzten Spuren Phosphor durch Filtriren beseitigt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten der neue Körper in fast reinem Zustande vollständig aus. Zur Analyse wurde derselbe noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute kommt der theoretischen ziemlich nahe.

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{18}	216	73,97	74,07	73,52 %	—
H_{16}	16	5,48	5,70	5,58 „	—
N_2	28	9,59	—	—	9,65 %
O_2	32	10,96	—	—	—
	292	100,00			

Aus der Analyse geht hervor, dass die Verbindung aus dem Di-o-tolyl-α-γ-diacidichlorpiazin durch Austausch von zwei Chloratomen gegen zwei Wasserstoffatome entstanden ist.

Das Di-o-tolyl-α-γ-diacipiazin löst sich in kaltem Alkohol sehr wenig, von kochendem Alkohol wird es dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt es langsam, aber sehr vollständig in zu Büscheln vereinigten kleinen Nadeln oder Blättchen aus. In Benzol, Aceton und Eisessig ist es ebenfalls ziemlich leicht löslich, in Aether und Wasser fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 231°–232°.

Verdünnte Salzsäure löst es kaum, beim Erwärmen mit rauchender Säure wird es jedoch leicht in Lösung gebracht, fällt aber nach Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Platinchlorid, der salzsauren Lösung hinzugefügt, erzeugt keinen Niederschlag.

Auch gegen verdünnte wässrige Alkalien ist der Körper sehr widerstandstähig. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder alkoholischem Kali wird er leichter angegriffen. Dabei tritt jedoch vollständige Zersetzung unter Bildung brauner Harze ein. Unter den Zersetzungsprodukten konnten

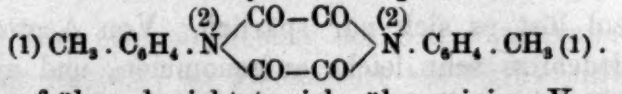
nur o-Toluidin und geringe Mengen von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Einige Versuche, den Körper durch Reductionsmittel wie Zink und Essigsäure, Zinn und concentrirter Salzsäure oder Natrium und Alkohol in das um zwei Wasserstoffatome reichere Di-o-tolyl-α-γ-diacidihydropiazin überzuführen, blieben erfolglos. Von oxydirenden Agentien wird er dagegen sehr leicht angegriffen.

Schon beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung wird Silber unter Spiegelbildung ausgeschieden, welche Reaction übrigens für alle α-γ-Diacipiazine, sowohl die chlorhaltigen wie die chlorfreien, charakteristisch ist. Das Auftreten von Oxalsäure bei der durch Alkalien bewirkten Zersetzung des Di-o-tolyl-α-γ-diacipiazins (sowie der anderen von mir untersuchten α-γ-Diacipiazine) kann unter diesen Umständen wohl kaum befremden. Vermuthlich wird sie durch einen intramolekularen Oxydationsprocess gebildet.

Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt das Di-o-tolyl-α-γ-diacipiazin zu

Di-o-tolyltetracipiazin:



Schon früher berichtete ich über einige Versuche, das Di-o-tolyl-α-γ-diacidihydropiazin zu der entsprechenden Tetraciverbindung mittelst Chromsäure zu oxydiren.[1]) Statt der erwarteten Verbindung bekam ich jedoch immer nur die Di-o-tolylparabansäure, die offenbar ihre Entstehung dem Umstande verdankt, dass das in erster Linie gebildete Tetracipiazin viel leichter als das Diacidihydropiazin der Oxydation unterliegt. Geht man dagegen von dem sehr leicht oxydirbaren Di-o-tolyl-α-γ-diacipiazin, oder noch besser, von seinem Chlorsubstitutionsderivate aus, so gelingt es leicht, das Tetracipiazin zu isoliren.

Setzt man zu einer Eisessiglösung der genannten Körper eine ebensolche Lösung von Chromsäure unter gelindem Erwärmen, so tritt Reduction der Chromsäure sofort ein, und bald krystallisiren schöne prismatische Krystalle des Tetracipiazins aus. Zur Erzielung einer guten Ausbeute muss

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 82.

man einen Ueberschuss an Chromsäure vermeiden und die Reaction bei möglichst niedriger Temperatur verlaufen lassen, sonst entstehen auch hier beträchtliche Mengen der Parabansäure. Nach beendeter Reaction lässt man erkalten, filtrirt die Krystalle ab, wäscht einmal mit Eisessig, dann mit Wasser genau aus, und krystallisirt den Körper aus Eisessig oder besser aus Aceton um. Aus dem letzten Lösungsmittel krystallisirt der Körper mit 2 Mol. Aceton, die beim Stehen an der Luft allmählich, beim Erhitzen auf 70° rasch entweichen.

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{18}	216	67,08	67,05 %	—	—
H_{14}	14	4,35	4,67 „	—	—
N_2	28	8,69	—	8,75	8,90 %
O_4	64	29,88	—	—	—
	322	100,00			

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4 + 2C_3H_6O$:	Gefunden:
$2C_3H_6O$	26,48	26,42 %.

Das Di-o-tolyltetracipiazin ist in Eisessig selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in plattgedrückten, glänzenden Nadeln oder Prismen. Auch in Alkohol und Benzol löst es sich nur spärlich. Von Aceton wird es in der Siedehitze sehr leicht aufgenommen, und aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, durchsichtigen, orthoklasähnlichen Krystallen, die an der Luft getrübt werden, indem sie ihren Krystallacetongehalt verlieren. Wird der Körper im Capillarrohr ziemlich schnell erhitzt, so schmilzt er scharf bei 274°; lässt man aber die Temperatur nur langsam steigen, so findet man einen nicht unbeträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen mit o-Toluidin geht das Tetracipiazin in eine neue Verbindung über, die sich durch den Schmelzp. 210° und ihre sämmtlichen Eigenschaften als Di-o-tolyloxamid charakterisirte.

Uebergiesst man das Di-o-tolyltetracipiazin mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, so geht es schon in der Kälte in Lösung, unter Abscheidung eines geringen Rückstandes, der aus Di-o-tolyloxamid besteht. Wird die Lösung erwärmt, so scheidet sich noch eine Quantität desselben Körpers ab, und die Lösung giebt deutliche Oxalsäurereaction. Neben Oxal-

säure enthält die alkoholische Lösung noch eine andere Säure, die theils durch Ausfällen mit Salzsäure, theils durch Extraction mit Aether gewonnen werden kann. Die Säure löst sich in Alkohol und Aether reichlich; in kaltem Wasser nur spärlich, bei der Siedehitze dagegen sehr leicht. Aus dem letzten Lösungsmittel krystallisirt sie in schönen Nädelchen, die ihren Gehalt an Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Beim Erhitzen auf 100° tritt partielle Zersetzung ein. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 83°—84°, im wasserfreien Zustande bei 130°. Beim Kochen mit conc. Kalilauge wird sie in o-Toluidin und Oxalsäure gespaltet. Der Analyse zufolge liegt eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_9H_9NO_3 + H_2O$$ vor.

	Berechnet für $C_9H_9NO_3 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,14	9,13 %.

		Berechnet:	Gefunden:
C_9	108	60,34	60,64 %
H_9	9	5,03	5,35 „
N	14	7,82	7,82 „
O_3	48	26,81	—.
	179	100,00	

Wird eine neutrale Lösung der Säure im Ammoniak mit Silbernitrat versetzt, so krystallisirt ein Silbersalz in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

	Berechnet für $C_9H_8NO_3Ag$:	Gefunden:
Ag	37,70	37,35 %.

Die Säure ist offenbar aus Di-o-tolyltetracipiazin durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_9H_9NO_3$$

entstanden und ohne Zweifel identisch mit der Oxal-o-toluidsäure:

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . CO . COOH + H_2O$$

von Mauthner und Suida.[1])

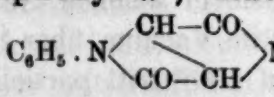
Die von mir gefundenen Eigenschaften der Säure sowie diejenigen ihres Silbersalzes stimmen mit den Angaben der genannten Forscher genau überein, mit der einzigen Ausnahme, dass ich den Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure bei 83° bis 84° gefunden habe, während sie denselben zu 136°—137°

[1]) Wien. Mon. 9, 739.

angeben. Diese letztere Schmelzpunktsangabe dürfte auf einem Versehen beruhen.

Kocht man das Di-o-tolyltetracipiazin mit überschüssiger Chromsäurelösung, so geht es fast quantitativ in Di-o-tolylparabansäure über.

Diphenyl-α-γ-diacipiazin:



Das Diphenyl-α-γ-diacidichlorpiazin wurde mit 1 Thl. rothem Phosphor und 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, und die klare Lösung von dem Phosphor decantirt. Beim Erkalten krystallisirten prachtvolle prismatische Krystalle aus, die nach Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und durch Waschen mit Natronlauge und Wasser von anhaftender Jodwasserstoffsäure befreit wurden. Zur Reinigung wurde der neue Körper in kochendem Eisessig gelöst, der beigemengte Phosphor durch Filtration beseitigt, und die beim Erkalten auskrystallisirende Substanz noch einmal aus Eisessig krystallisirt.

	Berechnet:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{16}	192	72,73	72,10	72,26 %	—
H_{12}	12	4,55	4,59	4,62 „	—
N_2	28	10,60	—	—	10,64 %
O_2	32	12,12	—	—	—

Das Diphenyl-α-γ-diacipiazin, das der Analyse zufolge vorliegt, ist in kochendem Benzol und Alkohol sehr schwer, in Aceton etwas leichter löslich. Aus den zwei letztgenannten Lösungsmitteln krystallisirt es in glänzenden Schuppen. In der Siedehitze wird es von Eisessig reichlich gelöst, aus dem es in grossen, an den Kanten gezahnten Blättchen von schwach gelblicher Farbe auskrystallisirt. Der Körper schmilzt oberhalb 300°.

In verdünnten Säuren und Alkalien ist die Verbindung fast unlöslich. Selbst rauchende Salzsäure nimmt sie nur träge auf. Von conc. Kalilauge wird sie unter Bildung von Anilin, geringen Mengen Oxalsäure und harzigen Produkten zersetzt. Beim Kochen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung tritt Spiegelbildung ein. Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt den Körper sehr leicht zu Diphenyltetracipiazin.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1892.

Ueber die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl;

von

A. Stschukareff.

Um die Frage über die Structur der Pinene zu entscheiden, ist es von grosser Wichtigkeit, ihre Verbindungsfähigkeit genau zu erforschen. Es ist schon lange bekannt, dass Rechts-Pinen ebenso wie seine linke Modification nur 1 Mol. Chlorwasserstoff addiren; daraus kann man aber noch nicht mit völliger Sicherheit schliessen, dass in allen anderen Fällen ihre Verbindungsfähigkeit immer dieselbe ist. Aus diesen Gründen war es interessant, die Reaction mit Brom genauer zu untersuchen. Als ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. W. Markownikoff die Quantität des Broms, welche mit Pinen in Wechselwirkung treten kann, sorgfältig titrimetrisch zu bestimmen unternahm, war es mir bekannt, dass Pinene mit Brom eine flüssige Verbindung geben. Die quantitativen Angaben darüber aber fehlten, mit Ausnahme einer Beobachtung von Flawitzky, welcher den ersten Grad der Sättigungscapacität durch Titration in essigsaurer Lösung bestimmte.[1])

Nach der Publication der Resultate meiner Untersuchungen[2]) erschien die Arbeit von Wallach[3]), welche dieselbe Frage berührte. Er ist zu einem ganz anderen Schlusse, als ich, gekommen, nämlich, dass Pinene nur zwei Atome Brom addiren können. Es dünkt mich aber, dass aus den von Wallach beobachteten Erscheinungen nur geschlossen werden kann, dass Pinene mit dem ersten Moleküle Brom etwas anders als mit dem zweiten reagiren. Es scheint mir, dass die von mir erhaltenen Resultate ihren Werth neben der Untersuchung von Wallach noch behalten, was aus dem Vergleich der von mir und von Wallach angewandten Methoden zu ersehen ist.

Als ich meine Bestimmungen begonnen hatte, publicirte

---

[1]) Journ. russ. chem.-phys. Ges. 1889, 379.

[2]) Das. 1890, 290.

[3]) Ann. Chem. 264, 3.

Tilden[1]) seine Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit einiger Terpene mit Brom, wobei er fand, dass Pinen ebenso wie Limonen vierwerthig ist. Tilden's Methode war folgende: zu einer Lösung von Terpen in 2 Vol. Chloroform, welches mit verdünnter Salzsäure überschichtet war, setzte er in einigem Ueberschuss eine titrirte Lösung von unterbromigsaurem Natrium, schüttelte anhaltend das Gemisch einige Minuten lang und titrirte das überschüssige Brom mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natrium zurück.

Die Zahlen, welche Tilden dabei erhalten hat, bestätigen zwar die Vierwerthigkeit des Pinens, aber gegen seine Methode lassen sich einige Einwendungen machen. Durch die Titration bestimmte derselbe nur die Quantität des Broms, welches in der Reaction gebraucht wurde, ohne Berücksichtigung, wie dieses Brom reagirte; bei seiner Methode kann man die Bildung des Bromwasserstoffs nicht constatiren. Es ist noch zu bemerken, dass bei Anwesenheit von Salzsäure eine Isomerisation des Pinens nicht ausgeschlossen ist. Deshalb glaubte ich, es sei nicht überflüssig, die Bestimmungen der Werthigkeit des Rechts-Pinens, welches ich für andere Zwecke im Zustande vollkommener Reinheit aus dem russischen Terpentinöl dargestellt hatte, gegenüber Brom zu wiederholen, und zwar unter Bedingungen, welche die Isomerisation desselben möglichst ausschliessen, und dabei gestatten, die Bildung von Bromwasserstoff zu controliren.

Meine Versuchsmethode war folgende. In einen Kolben, welcher eine bestimmte Quantität des reinen Terpens in Chloroformlösung enthielt, mündeten durch einen gut passenden Kork eine Bürette mit einer Lösung von Brom in Chloroform, ein Kugeltrichter mit wenig Wasser in den Kugeln, und eine Glasröhre, welche mittelst Kautschukschlauches mit einer Bürette, die mit Wasser gefüllt war, verbunden wurde. Der innere Raum des Kolbens war also trocken. Die Bromlösung führte ich bis zur schwach gelblichen Färbung ein. Hier muss ich bemerken, dass der Moment der eintretenden Färbung nicht scharf bestimmt werden kann. Die zuerst erscheinende Färbung verschwindet anfangs schnell, dann lang-

[1]) Chem. Soc. 1888, 882.

samer. Zur Ablesung wurde geschritten, nachdem die Färbung nach 5—10 Minuten noch zu sehen war. Nach Beendigung des Bromirens führte ich in den Kolben durch das erwähnte Glasröhrchen Wasser zu, schüttelte den Kolbeninhalt, um den abgeschiedeneu Bromwasserstoff vollständig zu absorbiren, nahm den Kork ab, goss das Wasser aus dem Trichter in den Kolben aus, und titrirte nach Entfernung des überschüssigen Broms durch 1—2 Tropfen der Terpenlösung, die obere wässrige Schicht mit Kalilösung.

Titer der Lösungen:

1 Ccm. der Terpenlösung enthielt 0,0136 Grm. $C_{10}H_{16}$.

1 Ccm. frisch bereiteter Bromlösung enthielt 0,03125 Grm. Br.

1 Ccm. Kalilösung neutralisirte 0,0103 Grm. als HBr auftretendes Brom.

Für beide Versuchsreihen wurde eine frisch bereitete Bromlösung gebraucht.

	I.		II.		III.		IV.	
	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.
Terpenlösung . . .	10,2	0,1387	10,1	0,1373	10,1	0,1373	10,2	0,1387
Bromlösung	5,5	0,1625	5,7	0,1781	5,5	0,1719	6,1	0,1906
Aetzkali	0,55	0,0056	2,4	0,0247	2,2	0,0226	—	—
Die Formel $C_{10}H_{16}Br_2$ fordert 57,05 % Brom.								
In die Reaction eintretendes Brom . .	—	53,91%	—	56,46%	—	55,56%	—	57,88%
Quantität des Broms auf 136 Thle. des Terpens (1 Molekül)	—	159	—	176	—	170	—	188
Auf 136 Thle. des Terpens Brom als Bromwasserstoff . . .	—	6	—	24	—	22	—	—

Titer der Lösungen:

1 Ccm. der Terpenlösung enthielt 0,01323 Grm. $C_{10}H_{16}$.

1 Ccm. der frisch bereiteten Bromlösung enthielt 0,03583 Grm. Brom.

1 Ccm. der Kalilösung neutralisirte 0,00741 Grm. als HBr auftretendes Brom.

	I.		II.		III.	
	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.
Terpenlösung	10	0,1323	10	0,1323	10	0,1323
Bromlösung	4,6	0,1648	4,1	0,1469	4,7	0,1676
Aetzkali	2,4	0,0178	2,8	0,0207	2,7	0,0200
In die Reaction eintretendes Brom	—	55,47%	—	52,61%	—	55,89%
Auf 136 Thle. des Terpens .	—	169	—	151	—	172
Brom als Bromwasserstoff . .	—	18	—	21	—	21

In einem von diesen Versuchen wurde die wässrige Schicht qualitativ geprüft. Auf Lackmuspapier zeigte sie saure Reaction und mit Chlorwasser schied sie Brom aus. Aus den angeführten Zahlen muss man den Schluss ziehen, dass das Rechts-Pinen in erster Phase der Reaction in sehr verdünnten Lösungen sich nur mit zwei Atomen Brom verbindet.

Bei den folgenden Versuchen nahm ich stets überschüssiges Brom in Reaction. In ein mit Glasstöpsel versehenes Fläschchen goss ich einige Cubikcentimeter der Terpenlösung in Chloroform, bedeckte sie mit einer Wasserschicht, fügte von der Bromlösung soviel dazu, dass etwa 6 At. Br auf 1 Mol. des Terpens kamen, und liess das Gemisch einige Zeit im Dunkeln stehen. Sodann wurde das überschüssige Brom mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitrirt, und Bromwasserstoff in der wässrigen Schicht wie vorher mit Kalilösung bestimmt.

Titer der Lösungen:

1 Ccm. der Terpenlösung enthielt 0,0136 Grm. $C_{10}H_{16}$.
1 Ccm. der frisch bereiteten Bromlösung enthielt 0,03125 Grm. Br.
1 Ccm. der unterschwefligs. Natriumlös. entsprach 0,01345 Grm. Br.
1 Ccm. der Kalilösung neutralisirte 0,0103 Grm. Br als HBr.

	I.		II.		III.		IV.	
	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.
Terpenlösung . . .	10	0,1360	10	0,1360	10	0,1360	10	0,1360
Bromlösung	15,05	0,4704	15	0,4690	15,05	0,4704	15	0,4690
Unterschwefligsaures Natrium	13,05	0,1755	13,95	0,1883	13	0,1748	11,15	0,1499
In die Reaction eintretendes Brom . .	—	0,2949	—	0,2807	—	0,2956	—	0,3181
Kalilösung	5,7	0,0587	5,7	0,0587	7,6	0,0783	7,7	0,0793
Die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ fordert 70,17 % Brom.								
Gefunden	—	68,43%	—	67,36%	—	68,49%	—	70,05%
Auf 136 Thle. . . .	—	295	—	281	—	296	—	318
Brom als HBr . . .	—	59	—	59	—	78	—	79
Dauer der Reaction .	—	15 Min.	—	15 Min.	—	bis 20 M.	—	bis 20 St.

Folgende Versuche sind mit viel grösseren Quantitäten des Terpens und unter variirten Reactionsbedingungen (Zeit, Temperatur u. s. w.) ausgeführt worden.

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.	IV. Grm.	V. Grm.
Terpenquantität	0,4063	0,4063	0,4063	0,09995	0,4195
Gebrauchtes Brom . . .	0,5863	0,6374	0,9361	0,2295	0,9332
Brom als BrH	0,1627	0,1864	0,2801	0,0607	0,1854
Die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ fordert 70,17 % Brom.					
Gefunden	59,07 %	61,06 %	69,75 %	69,65 %	68,97 %
Auf 136 Thle.	196	216	312	312	303
Brom als BrH	54	62	93	83	60
Dauer der Reaction . .	3 Stund.	bis 20 St.	bis 20 St.	—	1 Stunde
Temperatur	0°	Zimmert.	0°	Zimmert.	Zimmert.
Als Ueberschuss genommenes Brom.	$\frac{Br}{2}$	$\frac{Br}{2}$	Br	3 Br	2 Br

In den Versuchen I, II und V goss ich die Bromlösung in das gekühlte Pinen ein.

Aus diesen Tabellen ist zu ersehen:

1. Dass die Quantität des genommenen Terpens auf die Genauigkeit der Resultate keinen Einfluss übt.

2. Dass die Reaction sich um so mehr dem Typus $C_{10}H_{16} + Br_4$ nähert, je länger die Reaction dauert.

3. Denselben Einfluss übt das überschüssige Brom aus.

Nach dem Schlusse dieser Versuche stellte es sich heraus, dass die Bromchloroformlösung im Laufe eines Tages sich merklich verändert. In einem Falle ist ihr Titer von 0,0187 Grm. bis auf 0,0140 Grm. hinabgesunken. Dabei hatte sich Bromwasserstoff gebildet. Um die Frage nach der Quantität des aus dem Terpen entstehenden Bromwasserstoffs zu entscheiden, nahm ich statt Chloroform Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel. Die Reaction führte ich in Abwesenheit des Wassers mit dem beschriebenen Apparat und mit überschüssigem Brom aus. Nach der Bromzuführung liess ich den Apparat 15 Minuten lang im Dunkeln stehen.

Gehalt der Lösungen:

1 Ccm. der Terpenlösung enthielt 0,02713 Grm. $C_{10}H_{16}$.

1 Ccm. der Bromlösung enthielt 0,034204 Grm. Br.

1 Ccm. der unterschwefligsauren Natriumlösung entsprach 0,0334 Grm. Brom.

1 Ccm. der Kalilösung neutralisirte 0,0103 Grm. Brom als BrH.

	I.		II.		III.	
	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.	Ccm.	Grm.
Terpenlösung	5	0,13565	5	0,13565	5	0,13565
Brom	15,05	0,4822	15,1	0,4838	13,8	0,4421
Unterschwefligsaures Natrium	5,25	0,1753	5	0,1670	4	0,1336
In die Reaction eintretendes Brom	—	0,3069	—	0,3168	—	0,3095
Kalilösung	5,2	0,0536	5,05	0,0520	4,6	0,0473
Gebrauchtes Brom . .	—	69,37 %	—	70,03 %	—	69,54 %
Auf 136 Thle.	—	307	—	317	—	309
Brom als HBr	—	54	—	52	—	47

Aus allen hier beschriebenen Versuchen gelangt man zu den Folgerungen:

1. Im Falle, wo das Brom nur bis zur Färbung zugeführt wird, reagirt blos ein Brommolekül mit dem Pinen.

2. Wenn dagegen überschüssiges Brom vorhanden ist, so reagiren mit dem Pinen zwei Brommoleküle, wie dies schon Tilden beobachtet hat.

3. In beiden Fällen scheidet sich Bromwasserstoffsäure aus; die Quantität derselben (Tabelle V) ist aber viel geringer als ein Molekül, was geschehen sollte, wenn mit dem zweiten Mol. Broms die Reaction nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}Br_2 + Br_2 = C_{10}H_{15}Br_3 + HBr$$

erfolgte.

4. Daraus kann man schliessen, dass das Rechts-Terpen aus dem russischen Terpentinöl als ein vierwerthiger Kohlenwasserstoff sich mit zwei Brommolekülen zu verbinden fähig ist, das resultirende Bromid aber, als sehr unbeständiger Körper, sofort einen Theil des Broms als Bromwasserstoffsäure abspaltet, wie dies auch bei den Camphenbromiden stattfindet.

Moskau, Universitätslaboratorium.

Untersuchungen über Alloisomerie;

von

Arthur Michael.[1])

Nachtrag.

Die Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule, welche man in dem Halse des Fractionirkölbchens anbringt, erleichtert sehr wesentlich das Fractioniren. Diese Aenderung der bekannten Hempel'schen Säule rührt von mir her (Am. Chem. J. **9**, 122), und ist später von Hantzsch (Ann. Chem. **249**, 56) wieder beschrieben worden. Die seit längerer Zeit in meinem Laboratorium gebrauchten, und als zweckmässig gefundenen Aenderungen in der Methode der Destillation im Vacuum sind vielleicht für andere Chemiker von Interesse; sie seien deshalb hier kurz beschrieben. Das von Wurtz eingeführte Luftrohr pflegt man direct in eine der Oeffnungen des doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfens einzuführen, wobei die freie Beweglichkeit desselben verhindert wird. Viel bequemer ist es, zuerst ein kurzes, enges Rohr in die Oeffnung einzuführen, über das obere Ende desselben ein Stückchen Kautschuckschlauch zu schieben, und ein enges, konisch ausgezogenes Glasrohr durch den Schlauch gehen zu lassen. Erweitert man dieses Rohr am unteren Theil, oder besser, bringt man Platindraht an die gewünschte Stelle und biegt die Enden nach oben, so kann man eine Reihe von an beiden Enden offnen, dünnen Glaskugeln suspendiren, und eine solche Säule giebt vortreffliche Resultate, selbst wenn sie nur wenige Zoll lang ist. Es wird auch gewöhnlich die Luftregulirung durch Capillarausziehung des Luftrohres bewirkt, aber solche Rohre werden sehr leicht verstopft, sogar manchmal während der Destillation. Weit zweckmässiger ist es, die Luftregulirung von oben zu bewirken; dabei wird auch der untere Theil des Luftrohres ziemlich fein ausgezogen, dann in einer kleinen Flamme so weit geschmolzen, dass eben eine Oeffnung bleibt, welche gross genug ist, um leichtes Verstopfen derselben zu vermeiden. Mit dem oberen Ende des Luftrohres verbindet man mittelst eines kurzen Kautschuckschlauches ein kurzes Stück eines am obersten Ende mehr oder weniger capillar ausgezogenen Röhrchens. Hierdurch kann man eine ziemlich gute Luftregulirung bewirken. Ein Ersatz für diese Röhrchen bildet ein konisch ausgezogener Glasstab, obwohl man die Regulirung nicht so genau damit ausführen kann. Handelt es sich darum, die sehr wirksamen Hempel'schen Glasperlen in einem Fractionirkolben anzuwenden, so finde ich es jetzt bequemer, am Halse des Kolbens, und zwar ganz nahe dem Bauch desselben, das Glas an beiden Seiten einfallen zu lassen, und die Perlen mittelst einer oben und unten offenen Glaskugel, deren Seiten etwas eingedrückt sind, im Hals zu halten. Zur Destillation im Vacuum aber lässt sich das Luftrohr nur schwierig durch eine solche Säule führen, es ist auch sehr unbeweglich. Man kann aber auch diese wirksame Säule bequem anwenden, wenn man am Bauch des Fractionirkolbens, und zwar ziemlich nahe dem Halse, ein kurzes und enges Stückchen Glasrohr anbringt, und in dieses, mittels eines Kautschuckschlauches, ein etwas nach unten gebogenes Luftregulirungsrohr einführt. (Fig. 1.)

---

[1]) Dies. Journ. [2] **46**, 209 u. 381, insbesondere S. 224.

Die mehrfach abgeänderte, im Princip von Konowalow (Ber. 17, 1535) eingeführte, Recipientenkammer leidet an dem Uebelstand, dass bei einigermassen niedrig siedenden Flüssigkeiten eine völlige Condensation nur durch Einschalten eines Kühlers zwischen den Siedekolben und die Kammer erreicht werden kann, wodurch an Genauigkeit der Trennung, sowie an Substanz verloren wird. Ich pflege beim Destilliren unter 150° im Vacuum siedender Flüssigkeiten einen kleinen Glaskühler am seitlichen Rohr des Fractionirkolbens anzubringen, dessen oberes Ende man offen lassen kann. (Fig. 1.)

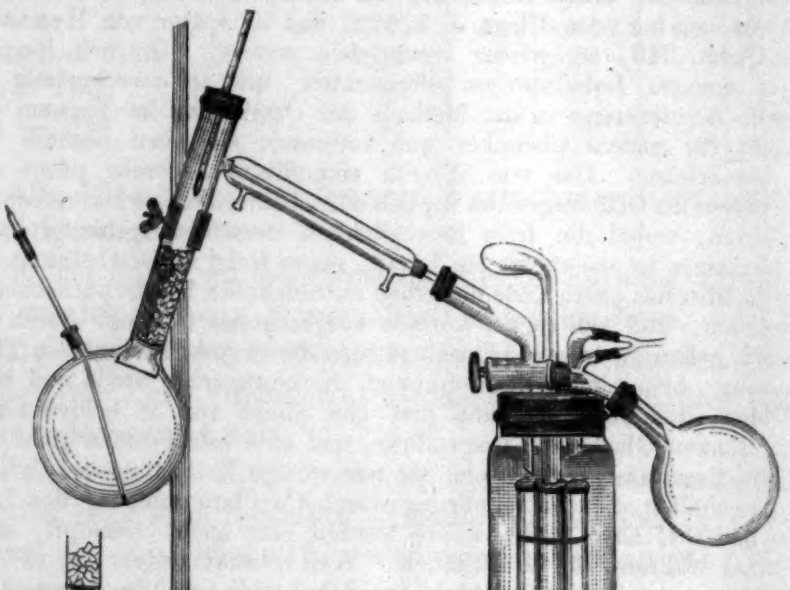


Fig. 1.

Auch benutze ich eine etwas abgeänderte Recipientenkammer, indem das seitliche Rohr des Fractionirkolbens mit einem mit doppelt gebohrtem Glashahn versehenen Vorstoss verbunden ist, wodurch man Luft in den Fractionirkolben eintreten lassen kann, während der Recipient luftverdünnt bleibt; und wenn man den mit seitlichem Röhrchen versehenen Siedekolben benutzt, so kann man eine neue Menge Flüssigkeit durch dieses einführen. Es ist auch bequem, die Kammer genügend höher als die Röhren zu haben, um, wenn man eine nicht unbedeutende Menge Flüssigkeit destillirt, einen langhalsigen Kolben auch als Recipient zu benutzen (Fig. 1); hat man aber eine zu grosse Menge Flüssigkeit, oder giebt es zwei beträchtliche Fractionen, so kann man ausserhalb des Behälters einen beliebig grossen runden Kolben einführen, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Es wäre sehr wünschenswerth, wenn man sich über einen normalen Druck bei Siedepunktsbestimmungen im luftverdünnten Raume verständigen könnte, und als eine mittelst jeder guten Wasserpumpe zu erreichende Verdünnung möchte ich 20 Mm. vorschlagen, wobei das Metallbad etwa 30° höher erhitzt wird, als der betreffende Siedepunkt liegt. Zur Druckeinstellung benutze ich die sehr brauchbaren mit zwei Glashähnen versehenen Glasröhren von Krafft (Ber. 15, 1693), mit der geringen Aenderung, dass ich an beiden Glashähnen einen keilförmigen Strich mache, und den oberen Hahn mit einem Zeiger am Stopfen und einem Viertelkreis versehe, wodurch, wenn man die Leistungsfähigkeit der Pumpe bereits kennt, eine ungefähre Einstellung zum gewünschten Druck ermöglicht wird.

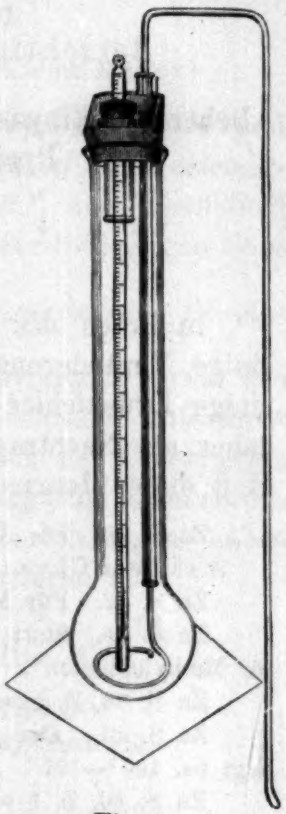


Fig. 2.

Beim Abdestilliren einer grösseren Menge Flüssigkeit im Vacuum ist es bequemer, anstatt einen Kühler einzuschalten, den Fractionirkolben zugleich mit einem zweiten solchen zu verbinden, und über dem nach oben schräg gestellten seitlichen Rohr desselben einen kleinen Kühler anzubringen. Der Vorstoss wird in ein grosses Gefäss gestellt, in welches das Wasser vom Kühler läuft. Biegt man ein nicht zu weites Glasrohr fast rechtwinklig, und stellt den kurzen Schenkel desselben an den Rand des Glasgefässes, so bewirkt die Capillarität des Wassers, dass man einen automatischen Heber hat. Auch sind diese kurzen Kühler sehr brauchbar bei gewöhnlicher Destillation, indem sie, bei nicht zu raschem Ausführen derselben, genügende Abkühlung für alle über etwa 60° siedende Flüssigkeiten gewähren.

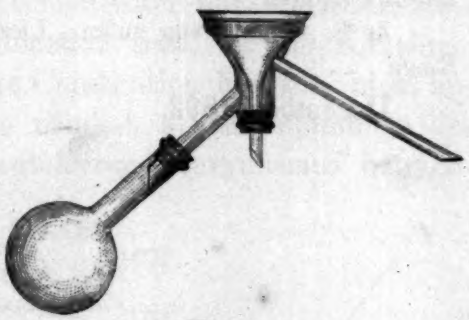


Fig. 3.

Es sei auch auf einen etwas veränderten Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung, und auf einen zum Heiss-Filtriren kleiner Mengen Flüssigkeit bestimmten Glastrichter hingewiesen, dessen Anordnung aus Fig. 2 und 3 hervorgeht. Filtrirt man brennbare und sehr flüchtige Flüssigkeiten im letztgenannten Apparat, so gebraucht man ihn als Heber, indem man warmes Wasser durchlaufen lässt.

Berichtigungen zu der Abhandlung:

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen;

von

Herman Decker.

In Folge des verspäteten Eintreffens der Correctur sind einige Veränderungen und Ergänzungen nicht aufgenommen, einige Druckfehler nicht corrigirt worden. Folgendes diene daher als Nachtrag zum gleichbetitelten Aufsatz im letzten Heft dieses Journals.

Zu S. 28. Die Abhandlung soll die Ueberschrift tragen:
Aus dem Chemischen Institut der Universität Moskau.

Zu S. 32. Für Methylchinolon berechnet sich % H = 5,66.

Zu S. 35. Statt „Berechnet für Aethylchinolon", lies: „Berechnet für Methylchinolon".

Zu S. 39, Z. 5 von oben. Statt „gekocht", lies: „gebracht".

Zu S. 40. Der Zersetzungspunkt des Methylisochinolonplatinats liegt bei 196°—197°.

Zu S. 40, Z. 1 von unten. Statt „worauf" lies: „während".

Zu S. 41, Z. 19 von unten. Lies: „. . . sind die vermittelst Aether aus der rothen Lösung extrahirten Basen" . . .

Zu S. 41, Z. 5 von unten. Statt „Methylnitrochinolon", lies: „Methylnitroisochinolon".

Zu S. 43, Z. 2 von unten. Lies: „. . . Stickstoff im aromatischen Ringe . . ."

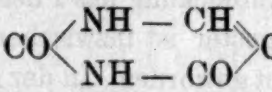
December 1892.

Ueber Phenyluracil und analoge Verbindungen;

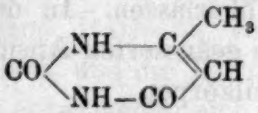
von

Edward Warmington.

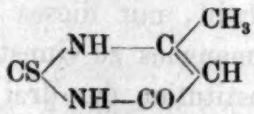
(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Nach den ausführlichen Versuchen von Behrend und seinen Schülern gelang es, durch Condensation von Acetessigester und Harnstoff[1]), sowie Thioharnstoff[2]) und Guanidin[3]) Derivate des sogenannten Uracils, einer sauerstoffhaltigen Base von der Formel:  , darzustellen. So eingehend das mit Harnstoff erhaltene Methyluracil, sowie das analoge Methylthiouracil und Methylimidouracil untersucht worden sind, so ist dennoch die Frage nach der Constitution dieser und analoger Körper noch nicht endgültig beantwortet.

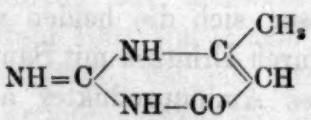
Die aus Acetessigester erhaltenen Verbindungen haben nach Behrend die folgenden Constitutionsformeln:



Methyluracil

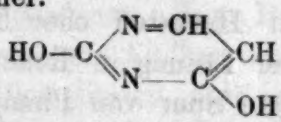


Methylthiouracil



Methylimidouracil.

Nach der Art nun, wie Acetessigester mit Amidinen, ähnlich wie mit Harnstoff, in Reaction tritt, ist die Annahme, dass obige Körper eine andere Constitution besitzen, nicht ungerechtfertigt: man kann sie nämlich als Abkömmlinge des dem hypothetischen Uracil tautomeren Dioxymiazins betrachten, welches die Formel:



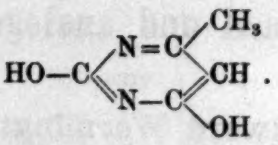
besitzt: Methyluracil zum Beispiel als Methyldioxymiazin:

---

[1]) Behrend, Ann. Chem. **229**, 1 (1885).

[2]) R. List, das. **236**, 1.

[3]) J. Jäger, das, **262**, 365.



Das Methylthiouracil enthält demnach an Stelle des einen Hydroxyls Sulfhydryl (SH) und das Methylimidouracil die Amidogruppe (NH_2). Um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde die Darstellung und Untersuchung des noch unbekannten Phenyluracils und seiner Analogen in Angriff genommen. Die Entdeckung des Phenylimidouracils aus Guanidin und Benzoylessigester ist inzwischen durch eine kurze Notiz von Jäger[1]) bekannt geworden. In der nachfolgenden Abhandlung sind diese Körper, analog der Bezeichnung Behrend's für die Methylverbindungen, meist Phenyluracil etc. genannt worden. Die von R. Behrend veranlassten Versuche zur Gewinnung des Phenyluracils hatten nicht zum Ziele geführt.[2]) Nachdem jedoch von mir ein Weg zur Synthese dieser Körper gefunden war, hat Herr Professor Behrend die Freundlichkeit gehabt, mir dieses Gebiet zu überlassen. In der That spricht manches zu Gunsten der oben geäusserten Ansicht über die Constitution der drei Phenyluracilkörper.

Aus dem verhältnissmässig leicht darzustellenden schwefelhaltigen Derivat lassen sich die beiden anderen sehr einfach gewinnen; nämlich durch Erhitzen mit Säuren, resp. Ammoniak. Bei der Bildung des Amidoproduktes aus Guanidincarbonat und Benzoylessigester wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass neben jenem, je nach den Bedingungen, noch eine isomere Verbindung entsteht.

Einwirkung von Harnstoff auf Benzoylessigester.

Trotz vielfacher Versuche, die ich angestellt habe, um Benzoylessigester mit Harnstoff oder Thioharnstoff in alkoholischer oder anderer Lösung in Reaction zu bringen, habe ich nicht die geringste Spur von Phenyluracil, resp. Phenylthiouracil erhalten. Weder durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure,

[1]) Ann. Chem. 262, 372.
[2]) Ernert, Ann. Chem. 258, 362.

oder von Natriumäthylat bei Gegenwart von Alkohol, noch durch die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und nachheriges Einleiten von Salzsäuregas oder Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure in geringer Menge oder mit Essigsäureanhydrid gelang es, Benzoylessigester mit Harnstoff oder Thioharnstoff zu condensiren. Ebensowenig wurde ein Resultat erreicht beim Erhitzen der Ingredienzien mit Alkohol oder Aether im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur. Dagegen gelang die Condensation, wenn auch nicht sehr vollständig, auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen von 18 Grm. Benzoylessigester und 8 Grm. Harnstoff (etwas mehr als der einem Molekül Ester entsprechenden Menge) in einem Reagensrohr bei einer Temperatur von 170°. Zu gleicher Zeit wurde das Gemisch mit dem Thermometer gut durcheinander gerührt. Durch das Schmelzen bildeten sich zwei Schichten: eine obere, aus Benzoylessigester, und eine untere, aus Harnstoff bestehend. Diese Schichten erhielten sich bei geringem Kochen, wobei sich nur Ammoniak entwickelte. Nach einiger Zeit trat plötzlich eine heftige Reaction ein; der Ester und der geschmolzene Harnstoff vereinigten sich zu einer homogenen Flüssigkeit, und die Temperatur sank zu gleicher Zeit auf 160°.

Es entwickelten sich Kohlensäure, Alkohol und Ammoniak unter mässiger Bräunung der Masse. Nach erfolgter Abkühlung bis auf ungefähr 100° wurde dem Rohrinhalt ein wenig absoluter Alkohol zugefügt, um ein Erstarren desselben zu verhindern. Beim weiteren Abkühlen schied sich dann ein krystallinischer Körper ab. Dieser wurde in wässriger Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Nach erfolgtem Abfiltriren schied sich der Körper beim Abkühlen der Lösung in Rhomboëdern aus. Die Ausbeute war keine gute und betrug nur 3,5 Grm. Die Verwendung von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid verschlechtern nur die Ausbeute. Eine Beimengung von Biuret zum Harnstoff ist auch ohne Einfluss auf die Reaction.

So gewonnenes Phenyluracil stellt einen weissen Körper dar, der in kleinen Rhomboëdern krystallisirt und bei 262,5° schmilzt. Es löst sich leicht in warmem Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol; in kaltem Wasser ist es so gut wie nicht löslich. Am besten wird es durch Umkry-

stallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Phenyluracil ist eine schwache Säure, indem es sich in verdünnten ätzenden Alkalien löst und Salze giebt. Die sauren Eigenschaften sind jedoch so gering, dass es aus seiner Lösung in Kalilauge durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Eine ammoniakalische Lösung des Phenyluracils giebt beim Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade alles Ammoniak ab und lässt unverändertes Phenyluracil zurück. Seine Lösung in warmem verdünntem Ammoniak scheidet beim Erkalten das Phenyluracil in gut ausgebildeten Krystallen wieder ab. Die Analysen gaben folgende Zahlen, die zur Formel: $C_{10}H_8N_2O_2$ stimmen.

0,2248 Grm. gaben 0,5252 Grm. CO_2 und 0,0902 Grm. H_2O.
0,1562 Grm. gaben 20 Ccm. Stickstoff bei 14° und 747 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$:	Gefunden:
C	63,83	63,72 %
H	4,02	4,4 „
N	14,9	14,8 „.

Die Analyse des Silbersalzes ergab Zahlen, die mit einiger Wahrscheinlichkeit auf den Gehalt von zwei Atomen Silber im Molekül schliessen lassen, entsprechend der Formel:

$$C_{10}H_6Ag_2N_2O_2 \text{ (ber. 53,75 \% Ag, gef. 54,8 \%).}$$

Wurde Phenyluracil in kochendem Ammoniak gelöst und mit Chlorcalciumlösung versetzt, so schied sich beim Abkühlen die wahrscheinlich der Silberverbindung analoge Calciumverbindung in Form von weissen Prismen ab, die in kochendem Ammoniak und in Natronlauge unlöslich waren. Entsprechende Verbindungen mit den Schwermetallen konnten nicht erhalten werden.

Concentrirte Salzsäure wirkt selbst bei einer Temperatur von über 200° auf Phenyluracil nicht ein, ebenso wenig Jodmethyl, sowie Hydroxylamin. Wird Phenyluracil mit Jodmethyl in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt, und der Rohrinhalt zur Entfernung des überschüssigen Jods mit schwefliger Säure behandelt, so wird unverändertes Phenyluracil wiedererhalten. Ein gleich negatives Resultat gab die Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin unter entsprechenden Bedingungen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyluracil.

5 Grm. Phosphorpentachlorid und 2,5 Grm. Phenyluracil (das ist ungefähr zwei Moleküle Pentachlorid auf ein Molekül Phenyluracil), wurden in fein gepulvertem Zustande zusammengebracht, zur Einleitung der Reaction mit etwas Phosphoroxychlorid versetzt und mässig erwärmt. Alsbald trat eine lebhafte Reaction ein unter starker Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Nachdem die Reaction sich gemässigt hatte, wurde das Gemisch im Oelbad einige Zeit auf 140°—150° erwärmt, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu entfernen. Hierauf wurde der noch warme Kolbeninhalt in Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Eine gelbe, feste Masse schied sich aus, die in alkoholischer Lösung mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht wurde.

Nach dem Filtriren schied sich beim Abkühlen der Körper in wohl ausgebildeten, zu Rosetten vereinigten Blättchen aus. Die Krystalle wurden vom anhaftenden Oel mechanisch getrennt und dann durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 86,5°.

0,0833 Grm. gaben 9 Ccm. Stickstoff bei 11,5° und 742 Mm. Druck.

1. 0,1826 Grm., mit Kalk erhitzt und das Chlor als Chlorsilber bestimmt, gaben 0,2389 Grm. AgCl.

2. 0,1432 Grm. gaben 0,1836 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2N_2$:	Gefunden:
N	12,44	12,43 %
Cl	31,55	1. 32,32 2. 31,71 %.

Die Analyse ergiebt demnach Werthe, die auf Phenyldichlormiazin stimmen. In Rücksicht auf die analogen Eigenschaften mit Behrend's[1]) Trichlormethyluracil wurde ursprünglich die Bildung eines Trichlorproduktes angenommen.

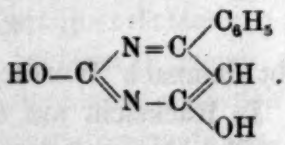
Uebrigens könnte man im Sinne der Auffassung Behrend's annehmen, dass sich erst ein höher chlorirter Körper, ein Tetrachlorprodukt, gebildet habe, welcher dann durch Abgabe von zwei Molekülen Salzsäure in das Phenyldichlormiazin übergeht; allein diese Annahme wird unwahrscheinlich durch die Ergebnisse des folgenden Versuches.

Kocht man 1,2 Grm. des Dichlorproduktes mit 0,5 Grm.

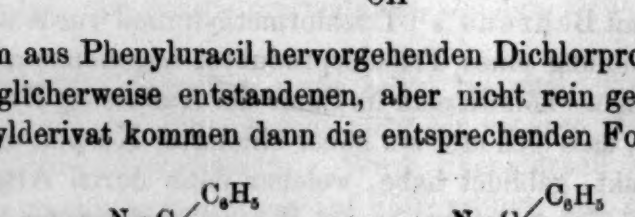
[1]) Ann. Chem. 229, 25.

Natrium in absolut alkoholischer Lösung vier Stunden lang am Rückflusskühler, so scheidet sich allmählich Chlornatrium ab. Nach beendigter Einwirkung wird die alkoholische Lösung mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen; da sich jedoch ein analysenreiner Körper nicht gewinnen liess, so wurde das Produkt direct mit starker Salzsäure im Rohr auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war nur geringer Druck vorhanden; die entweichenden Gase brannten mit grünlicher Flamme, woraus man auf die Bildung von Chloräthyl schliessen konnte. Der Rohrinhalt wurde dann auf dem Wasserbade wieder zur Trockne eingedampft, und die resultirende Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt ergab sich bei 262,5°. Es hatte sich also, wie erwartet, Phenyluracil gebildet.

Ferner wurde etwas Phenyldichlormiazin vom Schmelzp. 87,5° direct mit starker Salzsäure auf 160° erhitzt. Auch hier, wie sich aus der Bestimmung des Schmelzpunktes ergab, entstand Phenyluracil. In Rücksicht auf diese Entstehung des Phenyluracils, die Existenz eines zweiatomigen Silbersalzes und das indifferente Verhalten von Methyljodid kann man wohl als wahrscheinlich annehmen, dass im Gegensatz zu Behrend's Auffassung im Phenyluracil keine Dicarbonylverbindung vorliegt, sondern dass vielmehr das Phenyluracil ein Dioxyderivat von folgender Constitution ist:



Dem aus Phenyluracil hervorgehenden Dichlorprodukt und dem möglicherweise entstandenen, aber nicht rein gewonnenen Diäthoxylderivat kommen dann die entsprechenden Formeln zu:



Ihr gemeinsamer Uebergang in die Dioxyverbindung durch Einwirkung von Salzsäure ist danach leicht erklärlich.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenyldichlormiazin.

Durch Ersatz der beiden Chloratome im Dichlormiazin durch Amid resultirt eine äusserst kräftige Base. Eine geringe Menge des genannten Körpers wurde mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak in einem geschlossenen Rohre auf 240° erhitzt. Die Erhitzung eines Rohreinschlusses auf 180°—190° ergab nur eine unvollkommene Umsetzung. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres war kein Druck zu beobachten, doch hatte sich ein beträchtlicher Niederschlag gebildet, der sich bei der Untersuchung als Chlorammonium erwies.

Die alkoholische Lösung des Rohrinhaltes wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst, mit Ammoniak ausgefällt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Trotz mehrfacher Reinigung war ein glatter Schmelzpunkt nicht zu erhalten, und das Produkt war immer chlorhaltig. Auch vorgenommene Chlor- und Stickstoffbestimmungen der neuen Verbindung ergaben keine auf irgend eine Formel stimmende Werthe. Es musste somit angenommen werden, dass zur Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks die Temperatur 240° nicht genügt. Das noch chlorhaltige Produkt wurde deshalb nochmals mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak eingeschlossen und bis 273° und einmal bis 283° erhitzt, ohne dass eine weitere Abscheidung von Chlorammonium eintrat. Wiederum wurde nun der Rückstand, der durch Verdampfen der alkoholischen Lösung erhalten war, mehrmals in Säuren gelöst, durch Alkalien wieder ausgefällt und zur endgültigen Reinigung aus Alkohol verschiedene Male umkrystallisirt. Da sich trotzdem noch ein starker Chlorgehalt fand, so war es wahrscheinlich, dass das salzsaure Salz einer starken Base vorlag, das durch Ammoniak nicht vollständig zerlegt wurde. Ich verzichtete nunmehr darauf, die freie Base zu isoliren. Das Produkt wurde also in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, aus welcher es beim Abkühlen in prachtvollen Nadeln sich abschied. Das Salz wurde bei 100° im Thermostaten getrocknet. Es hatte keinen glatten Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei ca. 290°.

0,1732 Grm. gaben 0,3005 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. H_2O.

0,1945 Grm. gaben 38 Ccm. bei 21° und 745 Mm. Druck.

0,1898 Grm., mit Kalk erhitzt, gaben 0,2098 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2$:	Gefunden:
C	46,33	47,3 %
H	4,63	4,64 „
N	21,62	21,79 „
Cl	27,41	27,34 „.

Wegen Mangel an Material konnte eine zweite Kohlenstoffbestimmung nicht ausgeführt werden. Der Körper ist nach den gefundenen Werthen als salzsaures Phenyldiamidomiazin anzusehen. Es ist ein äusserst beständiges Salz, das sich nach der Behandlung mit schwacher alkoholischer Kalilauge, in der das Salz löslich ist, und Verdunsten des Alkohols zum Theil noch unverändert ausscheidet. Die erhaltenen Krystalle enthielten zwar immer noch Chlor, aber augenscheinlich nicht so viel als früher. Es lag auch der Schmelzpunkt derselben bedeutend tiefer, nämlich bei 147°.

Benzoylessigester und Thioharnstoff: Phenylthiouracil.

Benzoylessigester und Sulfoharnstoff condensiren sich unter Bildung eines Körpers, der ähnliche Eigenschaften besitzt wie Phenyluracil, aber Sulfhydryl (SH) an Stelle einer Hydroxylgruppe enthält. Ungefähr gleiche Theile von Benzoylessigester und Rhodanammonium wurden in einem Reagensrohr im Oelbade bei einer Temperatur von 170°—180° zusammengeschmolzen. Während des Verlaufs der Reaction wurde die Schmelze mittels eines Thermometers gut umgerührt. Die Einwirkung, ganz analog der Condensation von Benzoylessigester mit Harnstoff, war anfangs mässig, wurde aber bald heftiger, dabei bildete sich eine homogene Masse. Zu gleicher Zeit entwickelten sich Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Alkohol, ferner Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff; auch sank die Temperatur auf 160°. Durch weiteres Erhitzen vergrösserte sich die Ausbeute nicht. Nach einigem Abkühlen der braun gefärbten Reactionsmasse wurde dieselbe mit etwas Alkohol versetzt. Beim Erkalten schied sich dann ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt wurde. Die Krystalle wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Form schöner, hellgelber Nädel-

chen erhalten. Aus der Mutterlauge konnte noch ein weiterer Theil gewonnen werden. Nach Verjagen des Alkohols wurde die schmierige Masse mit verdünnter Alkalilösung behandelt, filtrirt, und das klare Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Das Phenyluracil schied sich dann als gelber Niederschlag aus. Die ganze Ausbeute kann bei sorgfältigem Arbeiten bis auf 30 % des angewandten Benzoylessigesters gebracht werden. Die Verwendung von Thioharnstoff ergiebt keine Aenderung in dem Reactionsverlaufe, auch die Ausbeute ist durchaus nicht besser, als bei Verwendung von Rhodanammonium, das also in Anbetracht seiner Billigkeit vorzuziehen ist.

Phenylthiouracil ist ein hellgelber Körper von schwach saurem Charakter. Es löst sich in warmen verdünnten Alkalien, ebenso in Alkohol und Eisessig; weniger ist es löslich in Chloroform und Benzol und kaum löslich in kochendem Wasser, wodurch es sich von Phenyluracil unterscheidet. Ein Gemisch dieser beiden Körper kann durch Kochen mit Wasser getrennt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°—254° (uncorrigirt).

Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_8N_2SO$.

1. 0,1532 Grm. gaben 0,3304 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O.
2. 0,2445 Grm. gaben 0,5305 Grm. und 0,0906 Grm. H_2O.
1. 0,1614 Grm. gaben 19,2 Ccm. Stickstoff bei 18° und 751 Mm. Dr.
2. 0,1999 Grm. gaben 24,4 Ccm. Stickstoff bei 18° und 766 Mm. Dr.

0,2237 Grm., mit Salpetersäure bei 180° zersetzt, lieferten 0,2526 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet frei $C_{10}H_8NSO$:	Gefunden: 1.	2.
C	58,82	58,8	59,2 %
H	3,92	4,2	4,1 „
N	13,72	13,66	14,2 „
S	15,68	15,46 %	—.

Gleich wie das Phenyluracil giebt auch das Phenylthiouracil ein Silbersalz, das zwei Atome Silber im Molekül enthält. Man erhält dasselbe, wenn man ammoniakalische Silbernitratlösung zu dem in Ammoniak gelösten Phenylthiouracil hinzufügt und vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt.

0,475 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0,2472 Grm. Silber = 52,04 %.

Berechnet für $C_{10}Ag_2H_8N_2SO$ = 51,68 %.

Dem Phenylthiouracil lässt sich leicht der Schwefel entziehen, wobei es in Phenyluracil übergeht.

0,5 Grm. Phenylthiouracil wurden im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entwich unter Druck Schwefelwasserstoffgas. Der Rohrinhalt wurde eingedampft, und die erhaltene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Der resultirende Körper enthielt keinen Schwefel mehr, und der Schmelzpunkt (262,5°) und die übrigen Eigenschaften charakterisirten ihn als Phenyluracil. Der Verlauf des Unwandlungsprozesses ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$C_{10}H_7N_2O(SH) + H_2O = C_{10}H_7N_2O(OH) + H_2S.$$

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylthiouracil.

Phenylthiouracil wurde in Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) versetzt. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, der jedoch nach zweitägigem Stehen wieder in Lösung ging. Da beim Versetzen mit Wasser kein Niederschlag entstand, so wurde die Lösung stark eingedampft. Beim Neutralisiren mit Ammoniak fiel eine gallertartige Masse aus, die abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. In dem ammoniakalischen Filtrate wurde eine beträchtliche Menge Schwefelsäure nachgewiesen. Der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Körper enthielt dagegen keinen Schwefel mehr. Eine Probe mit Salpeter geschmolzen und dann in verdünnter Salzsäure gelöst, gab keine Fällung mit Chlorbaryum. Das Reinprodukt zeigte den Schmelzp. (262,5°) und die sonstigen Eigenschaften des Phenyluracils.

0,1885 Grm. gaben 25,7 Ccm. Stickstoff bei 21° und 731 Mm. = 15,3 % N.

Berechnet auf Phenyluracil $C_{10}H_8N_2O_2$ = 14,9 % N.

Um das Verhalten von concentrirter Salpetersäure zu dem Phenyluracil kennen zu lernen und so seine grosse Beständigkeit zu erweisen, wurde dieses, wie oben die Schwefelverbindung, in Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es bildete sich kein Niederschlag und nach Verdünnen, Eindampfen und Behandeln mit Ammoniak wurde ein Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren das Aussehen und den

Schmelzpunkt wie Phenyluracil zeigte. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, dass unverändertes Phenyluracil hier vorlag.

0,1268 Grm. gaben 15,6 Ccm. Stickstoff bei 16° und 762 Mm. = 14,61 % N.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$ = 14,89 % N.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenylthiouracil.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass ähnlich leicht wie durch OH der Complex SH des Phenylthiouracils sich durch Amid ersetzen lasse, wurde eine kleine Menge Phenylthiouracils mit alkoholischem Ammoniak und etwas gelbem Quecksilberoxyd in einem zugeschmolzenen Rohr acht Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erhitzen war der Inhalt des Rohres durch das gebildete Schwefelquecksilber schwarz geworden. Alkohol und Ammoniak wurden auf dem Wasserbad verjagt, und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt und filtrirt. Der ungelöste Theil wurde nach seinem Verhalten als Sehwefelquecksilber erkannt. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, und das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die klare Lösung hinterliess beim Verdampfen wollige Nadeln des salzsauren Salzes einer Base. Diese wurden gesammelt, in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt; eine mikrokrystallinische Base schied sich aus, welche bei 292,5° schmolz. Dieselbe Base erhielt ich später auf bequemere Weise durch directes Erhitzen des Phenylthiouracils mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 155° unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, welcher durch den Geruch und das Schwärzen von Bleipapier nachgewiesen wurde. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen reinen Base liegt bei 293°—294° (uncorrigirt).

0,1588 Grm. gaben 31,2 Ccm. Stickstoff bei 20° und 756,5 Mm. = 22,51 % N.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O$ = 22,46 % N.

Die Reaction verläuft in dem folgenden Sinne:

$$C_{10}H_8N_2SO + NH_3 = H_2S + C_{10}H_9N_3O.$$

Dieselbe Base, auf anderem Wege dargestellt, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Diphenylsulfoharnstoff und Benzoylessigester.

Diphenylsulfoharnstoff wirkt viel schwieriger auf Benzoylessigester ein, als Harnstoff oder Sulfoharnstoff, und der Verlauf der Reaction ist ein ganz anderer.

12 Grm. Benzoylessigester, 10 Grm. Sulfocarbanilid, das ist etwas mehr als ein Molekül Sulfocarbanilid auf ein Molekül Benzoylessigester, wurden im Oelbad auf 123° erhitzt, und die Mischung von Zeit zu Zeit mit einem Thermometer gerührt. Es fand keine Trennung in zwei Schichten statt, wie beim Harnstoff der Fall ist, vielmehr löste sich das Sulfocarbanilid in dem Benzoylessigester auf und wurde beim Abkühlen unverändert ausgeschieden, was durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes (151°) nachgewiesen wurde. Das Gemisch wurde dann bis 180° erhitzt und eine Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Die Schmelze kam allmählich ins Sieden und färbte sich nach und nach dunkler. Eine schmierige Masse ergab sich, die nach langem Stehen blättrige Krystalle lieferte. Die Ausscheidung der Krystalle kann durch Zugabe einer kleinen Menge Alkohols beschleunigt werden. Diese wurden aus Alkohol bei niedriger Temperatur (unter 45°) umkrystallisirt; bei höheren Temperaturen wird ebenfalls ein Oel ausgeschieden. Die so erhaltene Substanz krystallisirt in weissen Blättchen, welche den Schmelzp. 107°—108° haben. Wenn die Substanz einmal geschmolzen ist, wird sie beim Stehen nicht wieder fest. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien, aus welchen sie durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden wird, dagegen ist sie in Ligroïn unlöslich. Nach Schmelzen mit Salpeter und Prüfen auf Schwefelsäure wurde der Körper schwefelfrei gefunden. Alle die Eigenschaften desselben, sein Schmelzpunkt, seine Krystallform, seine Unlöslichkeit in Ligroïn, dagegen Löslichkeit in Alkohol, stimmen überein mit denen des von Knorr[1]) entdeckten Benzoylessigsäureanilids: $C_6H_5CO.CH_2CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 107° bis 109°. Die Stickstoffbestimmungen bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme.

1. 0,2993 Grm. gaben 15,6 Ccm. bei 16° und 742 Mm. Druck.
2. 0,3704 Grm. gaben 18,4 Ccm. bei 18° und 752 Mm. Druck.

[1]) Knorr, Ber. Ref. 21, 629.

	Berechnet für $C_6H_5CO.CH_2CO.NHC_6H_5$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,85	5,9	5,7 %.

Um die Zersetzungsweise dieses Körpers kennen zu lernen, wurden 0,7 Grm. der Substanz in einem Rohr mit 10 Ccm. starker Salzsäure auf 130° erhitzt. Die Zersetzung war aber eine zu weitgehende, um ein einheitliches Produkt daraus zu bekommen. Anilin wurde in bedeutender Quantität nachgewiesen, sonst bestand das Produkt aus eigenthümlich riechenden Oelen, die mit einer theerigen Substanz gemischt waren. Besser gelang die Zersetzung mit Kalilauge. Ein Gramm Substanz (Schmelzp. 107°) wurde mit überschüssiger Kalilauge (1 zu 5) destillirt. Die Dämpfe, welche stark nach Acetophenon rochen, wurden kondensirt und aufgefangen. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Ein Oel destillirte mit dem Wasserdampf über, das in Salzsäure sich löste und mit Chlorkalk die bekannte Violett-Färbung gab, die durch Ammoniumsulfid in Roth überging. Anilin lag zweifellos vor. Der flockige Niederschlag im Kochgefäss wurde abfiltrirt, in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und zur Krystallisation gebracht. Die alkalische Lauge gab beim Ansäuren einen ganz unbedeutenden Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde. Die Krystalle aus Alkohol bildeten schöne Nadeln von Schmelzp. 233° bis 234° (uncorrigirt).

0,1247 Grm. gaben 14,2 Ccm. Stickstoff bei 15° und 754 Mm. = 13,23 % N.

Sie waren hiernach unzweifelhaft Diphenylharnstoff:

$$CO(NHC_6H_5)_2,$$

welcher bei 235° schmilzt und 13,2 % N enthält. Die Reaction kann vielleicht wie folgt formulirt werden:

$$3C_6H_5CO.CH_2CO.NHC_6H_5 + 4KHO = 3C_6H_5CO.CH_3 + NH_2C_6H_5 + 2K_2CO_3 + CO(NHC_6H_5)_2.$$

Versuche mit Diphenylthioharnstoff, resp. Monophenylharnstoff.

Behrend[1]) erhielt aus Acetessigester und Diphenylharnstoff ein Additionsprodukt. Es wurden nun von mir Versuche

[1]) Behrend, Ann. Chem. 233, 1.

unternommen, ein analoges Produkt aus Benzoylessigester und Diphenylthioharnstoff zu erlangen. Aber durch Erhitzen der beiden in ätherischer Lösung im Rohr auf 160° wurde keine Einwirkung erzielt. — Ich versuchte nun, Monophenylharnstoff mit Benzoylessigester durch Zusammenschmelzen auf 150° bis 160° in Reaction zu bringen. Der einzige krystallinische Körper, der aus der Schmelze isolirt werden konnte, erwies sich jedoch nach Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung als Diphenylharnstoff, dessen Entstehung durch die Wirkung der Wärme auf Monophenylharnstoff bekannt ist (nach A. W. Hofmann). Benzoylessigester war also auch hierbei nicht in Reaction getreten.

Benzoylessigester und Guanidin.

Guanidin wirkt weit leichter auf Benzoylessigester ein, als Harnstoff oder Thioharnstoff. Die zwei Körper condensiren sich unter Austritt von H_2O und C_2H_6O schon beim einfachen Kochen in alkoholischer Lösung zu einer Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N_3O$, welche zuerst von J. Jaeger[1]) dargestellt, jedoch von ihm nicht näher untersucht worden ist. Derselbe benannte den Körper nach seiner vermeintlichen Zusammensetzung Phenylimidouracil.

16 Grm. Guanidincarbonat, 30 Grm. Benzoylessigester und 100 Grm. absoluter Alkohol wurden sieben Stunden lang in einem Kolben am Rückflusskühler gekocht. Dabei entwickelt sich fortwährend CO_2 und das Guanidincarbonat geht allmählich in Lösung. Nach der angegebenen Zeit war der Kolbeninhalt halb fest geworden. Die Krystallmasse, aus mikroskopischen, feinen Nädelchen bestehend, wurde abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Sie zeigte so schon den von Jaeger beobachteten Schmelzp. 294°—295° (uncorrigirt). Die Ausbeute betrug etwa 12 Grm.

Das Phenylimidouracil ist ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich, dagegen in starken Aetzalkalien leicht löslich ist. Es ist eine ausgeprägte Base, und seine Salze krystallisiren aus heissen sauren Lösungen sehr

[1]) Ann. Chem. 262, 372.

gut aus und sind in der Kälte schwer löslich. Die durch Abfiltriren der obigen Krystallmasse erhaltene Mutterlauge wurde nochmals mit 3 Grm. Guanidincarbonat einige Stunden lang gekocht, ohne dass eine weitere Abscheidung eines festen Körpers, wie erwartet worden war, stattfand. Mit demselben Erfolge wurde diese Mutterlauge im Rohr ca. 5 Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen war kein Druck zu beobachten, und der Rohrinhalt wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sich der intensive Geruch des Acetophenons bemerkbar machte. Eine schmierige Masse blieb zurück, welche mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und von einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten Oeles getrennt wurde. Die Salzsäurelösung erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von verfilzten Nadeln des chlorwasserstoffsauren Salzes. Nach dem Absaugen wurde das Salz in heissem Wasser gelöst, und die Base mit starkem Ammoniak in der Hitze gefällt. In dieser Ausfällung erscheinen die Krystalle als mikroskopisch kleine, farblose Prismen, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und am besten daraus umkrystallisirt werden. Beim langsamen Abkühlen kann man leicht 1 Cm. lange, rhomboëdrische Platten erhalten, die fast rechtwinklig erscheinen. Auch in Alkalien ist die Base löslich. Sie zeigte den Schmelzp. 272°—274°. Die Analyse wies auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N_3O$ hin.

0,2613 Grm. gaben 0,6140 Grm. CO_2 und 0,1146 Grm. H_2O.
0,184 Grm. gaben 36,2 Ccm. Stickstoff bei 13° und 745 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O$:	Gefunden:
C	64,17	64,10 %
H	4,81	4,87 „
N	22,46	22,67 „.

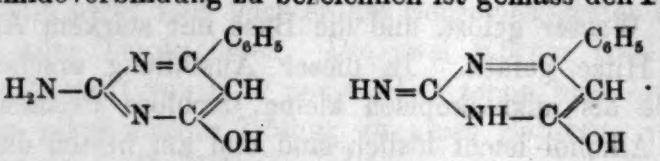
Der Procentgehalt ist also derselbe, welcher dem Jaeger'schen Körper zukommt. Vom letzteren unterscheidet sich jedoch der eben beschriebene Körper ganz wesentlich in mancherlei Hinsicht. So liegt der Schmelzpunkt desselben 22° tiefer. Jaeger's Phenylimidouracil ist nahezu unlöslich in Alkohol und Ammoniak, während der neue basische Körper in genannten Reagentien gut löslich ist. Auch insofern unterscheidet sich der Jaeger'sche Körper von dem meinigen, als er in Nadeln durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung ge-

fällt wird. Die verschiedene Löslickeit der beiden Körper in absolutem Alkohol ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen:

21,4046 Grm. einer bei 26,5° gesättigten Lösung der bei 294° schmelzenden Base hinterliessen beim Verdampfen des Alkohols 0,0516 Grm. Rückstand. 100 Grm. absoluter Alkohol lösten 0,2418 Grm.

30,291 Grm. einer bei 26,5° gesättigten Lösung der bei 272° schmelzenden Base hinterliessen 0,1418 Grm. 100 Grm. absoluter Alkohol lösen 0,47032 Grm.

Bei höheren Temperaturen ist die Differenz in den Löslichkeitsverhältnissen noch viel bedeutender, so dass die beiden Körper mittelst Alkohols leicht getrennt werden können. Es ist also augenscheinlich, dass hier zwei Isomere vorliegen, deren Bildungsgrund in der Verschiedenheit der Darstellungsmethode zu suchen ist und von denen eine wahrscheinlich als Amidophenyluracil oder Amidooxymiazin, die andere dagegen als eine Imidoverbindung zu bezeichnen ist gemäss den Formeln:



Von dieser Annahme ausgehend, suchte ich nun zur weiteren Charakterisirung der beiden Isomeren Derivate derselben darzustellen, unter welchen die Salze naturgemäss die nächststehenden waren. Zur Darstellung der salzsauren Salze wurden die Basen in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösungen erkalten gelassen. Beide erstarrten zu einem Krystallbrei von Nadeln. Dieselben wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das HCl-Salz des Körpers vom Schmelzp. 294° schmolz bei 269°.

1., 0,3402 Grm., in Salpetersäure gelöst und mit $AgNO_3$ gefällt, gaben 0,121 Grm. AgCl = 8,78 % Cl.

2. 0,3165 Grm. gaben 0,1138 Grm. AgCl = 8,89 % Cl.

0,1086 Grm. gaben 18,6 Ccm. Stickstoff bei 13° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $(C_{10}H_9N_3O)_2$. HCl:	Gefunden:
N	20,45	20,11 %
Cl	8,65	1. 8,78 2. 8,89 %.

Der Schmelzpunkt des HCl-Salzes der niedriger schmelzenden Base lag bei 276°—277°.

0,2986 Grm. gaben 0,1051 Grm. AgCl = 8,7 % Cl.

0,1128 Grm. gaben 19,4 Ccm. Stickstoff bei 17° un 253 Mm. Druck = 19,8 %.

	Berechnet für $(C_{10}H_9N_3O)_2.HCl.H_2O$:	für $(C_{10}H_9N_3O)_2HCl$:	Gefunden:
N	19,6	20,45	19,8 %
Cl	8,28	8,65	8,70„.

Die Zersetzung mit Ammoniak liefert die entsprechenden Basen zurück. Beide Basen geben mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze, allein es gelang nicht, dieselben analysenrein zu erhalten.

Nicht ohne Interesse sind die pikrinsauren Salze. Man erhält dieselben, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure zu der warmen Lösung der Basen in absolutem Alkohol fügt und das Gemisch einige Zeit erwärmt. Beim Abkühlen der Lösungen scheiden sich die Pikrate aus. Die Base vom Schmelzp. 294° lieferte ein gelb gefärbtes Salz, das bei 240°—241° (uncorrigirt) schmolz. Dieses Salz wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch die ursprüngliche Base mit unverändertem Schmelzpunkte regenerirt wurde. Die niedriger schmelzende Base ergab ein ganz ähnliches Pikrat, das merkwürdiger Weise ebenfalls bei 241°—242° schmolz. Die Zersetzung des Salzes mit wässrigem Ammoniak lieferte jedoch die Base vom Schmelzp. 272°. — Die salpetersauren Salze der beiden isomeren Körper krystallisiren sehr schön und ohne Krystallwasser.

0,1453 Grm., aus der bei 272° schmelzenden Base dargestellt, gaben 28 Cem. Stickstoff bei 12° und 752 Mm. Druck = 22,63 % N.

Berechnet auf $C_{10}H_9N_3O.HNO_3$ = 22,43 % N.

Uebrigens erleiden die Salze beim Erhitzen Zersetzung, ohne einen glatten Schmelzpunkt zu zeigen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die beiden Basen.

In der Hoffnung, bestimmtere Resultate mit Hilfe der Acetylderivate zu erlangen, in denen der Wasserstoff von NH_2 oder NH durch Acetyl ersetzt sein sollte, wurden folgende Versuche unternommen.

1,5 Grm. der Base vom Schmelzp. 294° wurden im Kolben am Rückflusskühler etwa sechs Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten schied sich dann ein Körper aus, der aus Alkohol in schönen, charakteristisch gerippten Prismen erhalten wurde, die mit Salpeterkrystallen grosse Aehnlichkeit hatten. Diese Acetylverbindung zeigte den

Schmelzp. 248° (uncorrigirt). Die Stickstoffbestimmung ergab, dass ein Monoderivat vorlag.

0,1731 Grm. gaben 28 Ccm. N bei 21,5° u. 758,5 Mm. Druck = 18,32 %.
Berechnet für $C_{10}H_8N_2O(C_2H_3O)$ = 18,34 %.

Das Acetylderivat wurde nun durch mehrstündiges Kochen mit starker Kalilauge zerlegt. Aus der klaren Lösung schied sich nichts ab, aber beim Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Kohlensäure wurde eine Base ausgefällt und zwar mit dem unveränderten Schmelzp. 294°.

In gleicher Weise wurde die Acetylverbindung der bei 272° schmelzenden Base dargestellt. Das Acetylderivat zeigte auch hier die charakteristische Gestalt der Krystalle (gerippt), die ebenfalls bei 248° schmolzen. Es wurde dann gleichfalls durch längeres Kochen mit Kalilauge zersetzt, und die Base mit CO_2 ausgefällt. Diese zeigte nun nicht mehr den Schmelzpunkt der Base, welche das Ausgangsprodukt gebildet hatte, sondern den der höher schmelzenden, nämlich 294°. Es lag hier offenbar die Bildung der isomeren Base vor, und eine Analyse der Acetylverbindung wurde deshalb nicht unternommen.

Von Interesse war es ferner, das Verhalten der beiden Basen anderen Reagentien gegenüber zu erforschen, und es wurde zuerst die Einwirkung von starker Salzsäure untersucht. 2—3 Grm. der bei 294° schmelzenden Base wurden im geschlossenen Rohr mit etwa 10 Ccm. starker Salzsäure auf 150° erhitzt. Hierbei zeigte sich, dass nur das HCl-Salz gebildet worden war und sonst keine Einwirkung stattgefunden hatte. Eine weitere Probe wurde dann in gleicher Weise auf 190°—200° erhitzt. Bei dieser Temperatur wirkt die Salzsäure sehr leicht und glatt ein. Nur eine geringe Menge eines harzigen Nebenproduktes war gebildet worden. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck vorhanden. Der Inhalt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen. Das Filtrat zeigte beim Versetzen mit Kalilauge eine Entwicklung von Ammoniak, was die Bildung von Salmiak anzeigte. Der nach dem Auswaschen zurückgebliebene Körper wurde in kochendem Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Beim Abkühlen schied sich ein weisser krystallinischer Körper aus, der aus mikroskopischen stumpfen Rhomboëdern bestand. Er schmolz bei 268°; allein

einmal geschmolzen, zeigte er dann constant den Schmelzp. 263°, welcher auf Phenyluracil hinwies. Die Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die auf den letzteren Körper stimmten.

0,195 Grm. gaben 24,2 Ccm. Stickstoff bei 10,5 % und 764,5 Mm. Druck = 14,87 %.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$ = 14,89 %.

Der vorliegende Körper war also Phenyluracil, dessen Bildung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_{10}H_9N_3O + HCl + H_2O = C_{10}H_8N_2O_2 + NH_4Cl.$$

Die isomere, bei 272° schmelzende Base wurde in ganz analoger Weise mit concentrirter Salzsäure behandelt. Es bildete sich dabei neben geringen Mengen harziger Produkte Salmiak und Phenyluracil. Dasselbe gereinigt, schmolz anfangs bei 268°, dann aber constant bei 263°.

0,227 Grm. gaben 29,8 Ccm. Stickstoff bei 21° u. 757,5 Mm. Dr. = 14,9 %.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$ = 14,89 %.

Diese Methode, das Phenyluracil aus Phenylamidooxymiazin durch Erhitzen mit Salzsäure zu gewinnen, liefert bessere Ausbeute, als die Darstellung aus Benzoylessigester und Harnstoff.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Basen.

5 Grm. der höher schmelzenden Base wurden in 150 Grm. Eisessig suspendirt, und salpetrige Säure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, die sich durch den Farbenumschlag von gelb zu grün kennzeichnet. Es fand dabei eine stetige Entwicklung von Stickstoffgas statt, und die feste Base ging allmählich in Lösung. Es schied sich zwar beim Stehen eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers ab, doch wurde derselbe der geringen Menge wegen vernachlässigt. Die Eisessiglösung wurde mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dabei blieb ein gelb gefärbter Körper zurück, der in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle von harzigen Produkten befreit wurde. Der gereinigte Körper schmolz anfangs bei 268°, dann aber constant bei 263°. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth, der auf Phenyluracil stimmt.

0,4648 Grm. gaben 59,4 Ccm. Stickstoff bei 12° und 746,5 Mm. Druck = 14,85 %.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$ = 14,89 %.

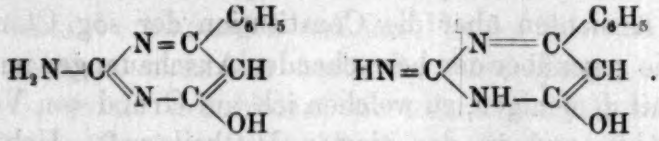
In ähnlicher Weise wurden mit der Base vom Schmelzp. 272° Versuche angestellt. Eine geringe Menge des HCl-Salzes wurde im Wasser suspendirt und unter Eiskühlung salpetrige Säure eingeleitet. Die Bildung eines Diazokörpers war nicht zu beobachten, sondern es entwickelte sich reichlich Stickstoffgas, und nach einiger Zeit schied sich ein krystallinischer Körper ab, der den Schmelzpunkt und die Eigenschaften von Phenyluracil zeigte.

Die oben beschriebenen Reactionen liefern bequeme Methoden, um von einem Derivat des Phenylmiazins zu einem anderen zu gelangen. So gelangt man durch Behandlung des Phenylthiouracils mit alkoholischem Ammoniak zu dem Amido- oder Imidoderivat, und dieses kann man nach einer der beschriebenen Methoden leicht in das Dioxymiazinprodukt überführen. Zieht man in Betracht, dass die zwei isomeren Basen in ihren salzsauren und pikrinsauren Salzen die grösste Aehnlichkeit zeigen, dass aus beiden ein und dasselbe Acetylderivat entsteht, und dass die Endprodukte der Einwirkung von Salzsäure und salpetriger Säure dieselben sind, so muss man annehmen, dass hier ein Fall von Tautomerie vorliegt, und dass bei diesen Verbindungen leicht eine Atomumlagerung stattfindet. Besonders wichtig ist der Umstand, dass die Mutterlauge von der Darstellung des Jaeger'schen Phenylimidouracils, ohne im Rohr auf 160° erhitzt worden zu sein, nach Eindampfen und Behandeln mit Salzsäure und Ammoniak nur die bei 294° schmelzende Base ergiebt.

Es wurden auch mancherlei Versuche angestellt, um die eine Base direct in die andere Isomere überzuführen. So wurde die Base vom Schmelzp. 294° im Rohr mit Alkohol auf 180° erhitzt. Es resultirte dann in beträchtlicher Menge ein Produkt, das aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 272° zeigte. Es war also eine Atomumlagerung durch das einfache Erhitzen eingetreten. Ein Einschluss mit alkoholischem Ammoniak lieferte ein gleiches Resultat. Dagegen wurden umgekehrt aus den Salzverbindungen beider Basen durch Versetzen mit Ammoniak die Basen unverändert abgeschieden. Hervorzuheben ist noch die Beständigkeit der beiden Isomeren gegenüber concentrirter Kalilauge. Selbst nach längerem Kochen mit derselben konnte jede der beiden Basen durch Einleiten

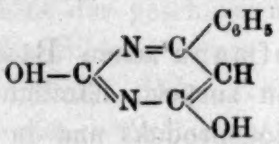
von Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden werden. Umgekehrt wurde aus der niedrig schmelzenden Isomeren die höher schmelzende erhalten durch Zersetzung des Acetylderivats.

Auf Grund dieser Versuche konnte wohl kein Zweifel bestehen, dass die eben besprochenen Verbindungen tautomerer Art sind. Ihren Eigenschaften werden, wie schon erwähnt, vielleicht folgende Formeln am besten entsprechen:

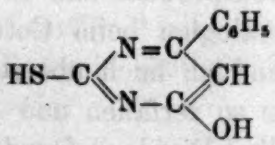


Da dieselben jedoch unter dem Einfluss der Reagentien mit der grössten Leichtigkeit in einander übergehen, so ist es vorläufig unmöglich, die eine oder die andere Base mit der ihr zukommenden Formel bestimmt zu belegen.

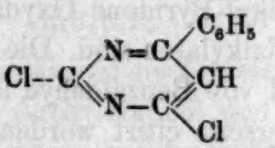
Jedenfalls hat sich aus den beschriebenen Versuchen manches Argument zu Gunsten der Ansicht ergeben, dass das Phenyluracil und seine Analogen Abkömmlinge des Miazins (Pyrimidins) sind. Nach der leichten Ueberführbarkeit des sogenannten Phenylthiouracils in Phenyluracil einerseits und in das sogenannte Phenylimidouracil vom Schmelzp. 294° andererseits, und ferner nach dem Verhalten der aus Phenyluracil gewonnenen Dichlorverbindung kann man die Constitution jener Körper wie folgt ausdrücken.



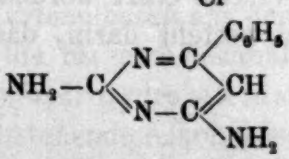
Phenyldioxymiazin (Phenyluracil);



Phenylthiooxymiazin (Phenylthiouracil);



Phenydichlormiazin;



Phenyldiamidomiazin.

Leizig, October 1892.

Zur Geschichte der sogen. Chinoliniumbasen;

von

Herman Decker.

Im letzten Hefte[1]) von Liebig's Annalen veröffentlicht Roser Ansichten über die Constitution der sog. Chinoliniumbasen, die gegenüber den herrschenden Anschauungen im Wesentlichen mit denjenigen, zu welchen ich auf Grund von Versuchen gelangt bin und in der vierten Mittheilung[2]) „Ueber einige Ammoniumverbindungen" veröffentlicht habe, übereinstimmen. In vielen wichtigen Punkten decken sich unsere Ansichten vollkommen, so:

1. Ueber die Grundlagen jeder Discussion, die empirische Zusammensetzung und die Molekulargrösse dieser Basen, über die bis vor Kurzem noch keine sicheren Angaben vorhanden waren, und infolge dessen verschiedene unrichtige Meinungen verbreitet waren.

2. Die in Rede stehenden Basen sind weder quaternäre noch quintäre Ammoniumverbindungen.

3. Den Alkoholaten, die Roser nun auch in der Isochinolinreihe dargestellt hat, geben wir dieselben Structurformeln.

4. Die Entstehung der Hofmann'schen Basen führen wir auf eine allgemeine Reaction zurück, nämlich auf den Zerfall der Basen in ein Reductionsprodukt und in ein Oxydationsprodukt, indem Roser Analogien beim Cotarnin und Hydrastinin beobachtet hat, während ich mich überzeugt habe, dass die Basen der Chinolinreihe so zerfallen und ich schon früher[3]) beobachtet habe, dass Alkyl-Pyridone Oxydationsprodukte der Basen aus den Pyridinjodalkylaten sind. Die Aehnlichkeit der Reaction mit dem Zerfall von Benzaldehyd in Benzoësäure und Benzylalkohol ist beiderseits citirt worden.

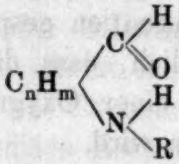
Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass Roser

---

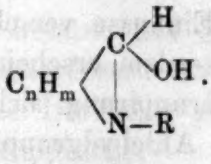
[1]) Ann. Chem. 272, 223.
[2]) Ber. 25, 17. Heft, S. 3326.
[3]) Dies. Journ. [2] 47, 28.

für die freien ätherlöslichen Basen Formel I schreibt, während ich Formel II annehme:

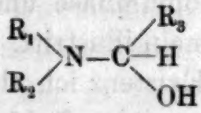
I.



II.



Ich halte Verbindungen von der Formel I in freiem Zustande überhaupt nicht für beständig, und glaube, dass in den Fällen, wo sie sich bilden, sie sofort in die geschlossene isomere Form übergehen. Aldehyde reagiren bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Condensationsmittel mit secundären Aminen (Hugo Schiff), wobei man als primäre Phase der Reaction die Verbindungen vom Typus:



annehmen kann. In den Verbindungen, die nach Formel I zugleich Aldehyde und secundäre Amine sind, hat man die denkbar günstigsten Bedingungen für derartige Condensationen — die beiden Gruppen befinden sich in einem Molekül und können sich unter Bildung des Sechsringes schliessen, deshalb ist auch in den Verbindungen von der relativen Beständigkeit des Cotarnins der geschlossene Atomcomplex anzunehmen.

Für die Bildung seiner Aldehyd-secundär-Amine aus den Ammoniumjodiden findet Roser weder eine Erklärung noch eine Analogie, während nach meiner Auffassung der Basen als Alkohol-tertiär-Amine diese Verwandlung einen speciellen Fall der allgemein gültigen Zersetzungsgleichung der Ammoniumhydroxyde:

$$R_1R_2R_3R_4\overset{V}{N}.OH = \overset{III}{N}R_1R_2R_3 + R_4OH$$

darstellt, die sowohl die Zersetzung des Tetramethylammoniumhydroxyds zu Aethylalkohol und Trimethylamin, als auch die Bildung der Carbinolbasen aus den Triphenylmethanfarbstoffen und überhaupt die bis jetzt bekannten Ringspaltungen des Dimethypiperidiniumhydroxydes etc. in sich schliesst (mit der Erweiterung, dass der entstehende Alkohol in Wasser und einen Kohlenwasserstoff weiter zerfallen kann). Aber auch die Bildung von Ver-

bindungen mit offener Kette, die Roser, Freund[1]) und And beim Cotarnin und Hydrastinin[2]) beobachtet haben, findet ihre E klärung in meiner Formel, da die Gruppe $R_1R_2N—C(OH)H$ unter dem Einflusse verschiedener Agentien gespalten werd kann. Ausserdem erscheint es möglich, dass die Oxygrup in dieser Gruppirung sich ähnlich einer Oxygruppe in d gewässerten Aldehydgruppe verhalten wird.

Ich gehe nun zur Besprechung der einzelnen Punkte d Roser'schen Discussion über.

1. Für die Oxydation der Ammoniumbasen in die Ca bostyrile (soll heissen Carbostyrillactamäther) fehle, wie gera meine Versuche beweisen sollen, jede plausible Erklärun Indessen habe ich seiner Zeit in diesem Journal, 45, 168, d Erklärung des Uebergangs von Chinolinjodmethylat zum Meth chinolon über die Ammoniumbase und das Dihydrooxychino gegeben und durch Formeln illustrirt. Damals glaubte ich le tere Verbindung, deren Existenz ich theoretisch voraussah, no nicht isolirt zu haben; seitdem[3]) bin ich zur Ueberzeugu gelangt, dass der sog. Ammoniumbase diese isomere For zukommt.

Roser hält dagegen die Entstehung der Oxydatio produkte nur dann für verständlich, wenn in den Ausgan produkten Aldehyde vorliegen, die zu Säuren oxydirt werd welche nun in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Te peratur sich spontan zu Lactamäthern schliessen sollen. D Wasserabspaltung unter diesen Bedingungen ist eine unwa scheinliche Annahme, und in der That ist die o-Methylami zimmtsäure von Friedländer und Weinberg[4]) eine V bindung, aus der Wasser abzuspalten und Aethylchinolon erhalten, diesen Forschern nicht gelungen ist, obgleich vermuthen steht, dass dieselben ganz andere Condensatio bedingungen gebraucht haben, als Lösung in kalter Natr lauge. Schliesslich ist die Bildung des Methylacridons, inzwischen auch von Gräbe[5]) auf einem Wege gewon

[1]) Ann. Chem. 249, 170.

[2]) Das. 271, 316 (Literatur über Hydrastin).

[3]) Ber. 25, Heft 17, 3326. [4]) Das. 15, 2103.

[5]) Gräbe u. Lagodzinsky, Ber. 25, 1773. Methylacridon schm bei 202°.

worden ist, der über seine Constitution keinen Zweifel lässt, das Acridinjodmethylat ein Beweis, dass fragliche Oxydation im geschlossenen Ringe vor sich geht.

2. Bei der Bildung von Alkoholaten aus den sog. Ammoniumbasen nimmt Roser, der unterdessen die freien Alkoholate auch aus Cotarnin und seinen Derivaten gewonnen hat, eine intermediäre Base von der Gruppirung:

$$(C_nH_m)C\begin{cases}C(OH)(OCH_3)H\\N(CH_3)H\end{cases}$$

an, die sich unter Wasseraustritt zum Ringe schliessen soll (während der entsprechende Aldehyd eine offene Kette behält). Dass die Bildung der Alkoholate in der geschlossenen Kette vor sich geht und eine Aldehydgruppe hierzu nicht nothwendig ist, zeigt das Beispiel des Diorthomethylimidotriphenylcarbinols[1]) und des Tetramethyldiparadiamidotriphenylcarbinols.

3. Die Zersetzung der in Rede stehenden Basen in ein Oxydations- und ein Reductionsprodukt soll in der Weise stattfinden, dass die freie Aldehydgruppe unter dem Einfluss des Alkalis in eine Carboxyl- und eine Alkoholgruppe zerfällt, worauf die erste sich unter Bildung des Oxydationsproduktes und die zweite unter Bildung des Reductionsproduktes mit der secundären Amidogruppe condensirt. Diese Erklärung ist in der That auf den ersten Blick äusserst bestechend; betrachtet man aber die Reactionen einzeln und sucht in der Literatur nach Analogien, so sieht man: a) dass der beim Benzaldehyd beobachtete Zerfall der Aldehydgruppe nur bei Derivaten des Isochinolins ohne weiteres zulässig ist, da weder in der Fettreihe noch beim Zimmtaldehyd eine ähnliche Reaction, meines Wissens, beobachtet worden ist. b) Auf die Unwahrscheinlichkeit der Condensation von Amidosäuren in alkalischer Lösung habe ich schon aufmerksam gemacht. c) Die Condensation von Amidoalkoholen in alkalischer Lösung ist noch weniger wahrscheinlich, und es würde schwer halten, eine Analogie aufzufinden. Betrachtet man überhaupt die bekannten Thatsachen über Amidosäuren, Amidoalkohole und Amidoaldehyde,

[1]) Früher als Phenylacridinmethyliumhydroxyd bezeichnet, dies. Journ. [2] 45, 193 u. 197.

so kommt man zu dem Schlusse, der gerade das Gegentheil von Roser's Anschauungen bildet, nämlich, dass die beiden ersten offene Ketten behalten würden, der letztere aber sich zu einem Ringe schliessen würde. Allerdings kann entgegnet werden, dass in statu nascendi die Verbindungen zu Reactionen befähigt sind, die ihnen sonst nicht eigenthümlich sind. Diese Hypothese muss aber noch dahin erweitert werden, dass eben nur die neu sich bildende Atom-Gruppe mit dieser Eigenschaft begabt sein wird, denn wie sollte sonst erklärlich sein, dass eine o-Methylamidophenyl-Maleïnsäure, eine γ-Oxy-α-(o-Methylamidophenyl)-Crotonsäure, eine β-(o-Methylamidophenyl)-Bromacrylsäure nicht neben Chinolinderivaten auch Indolderivate liefern. Endlich ist der Mechanismus des Zerfalls des Benzaldehyds auch noch nicht aufgeklärt, und man kann diesen Fall höchstens als Analogie citiren. Ich glaube übrigens, dass hier eine wirkliche Analogie zwischen beiden Reactionen vorliegt.

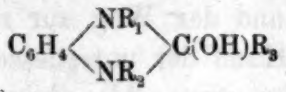
Endgültig lässt sich die Frage, ob Ringöffnung für die Bildung der Hydrobasen eine Bedingung ist, durch die Untersuchung der Acridinjodalkylate entscheiden.

Am Ende seiner Abhandlung bringt Roser auch die geschlossene Formel mit der Bemerkung, dass aus den Aldehydbasen unter Umständen solche Verbindungen entstehen können. Dieses zeigt am deutlichsten den Unterschied, der zwischen unseren Betrachtungsweisen besteht. Meiner Ansicht nach können unter Umständen aus den Dehydrooxybasen Derivate einer Base mit offener Kette entstehen.

Die Basen aus den Acridinjodmethylaten, die ein durchaus analoges Verhalten zeigen, z. B. charakteristische Alkoholatbildung, bei der Oxydation und Reduction sich ebenso verhalten und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweissen, lassen sich überhaupt nicht in anderen Formeln schreiben, als in denjenigen, die sich aus meiner Anschauungsweise ableiten, und die Bildung des Diorthomethylimidotriphenylcarbinols aus Phenylacridinjodmethylat würde neben einer Bildung des o-Methylamidozimmtaldehyds aus Chinolinjodmethylat vollkommen unverständlich und nicht vorauszusehen sein. In der That übergeht Roser die Constitution der Basen aus den Acridinen mit Schweigen.

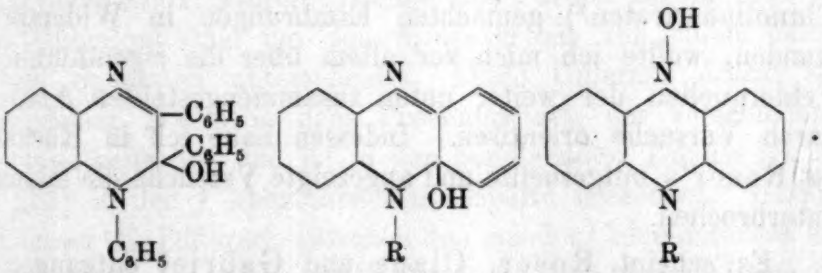
Die Rückbildung der sog. Ammoniumbasen bei Oxydation der Dihydroprodukte ist nach Roser's Formel unverständlich. Bernthsen hat schon die Beobachtung gemacht, dass das Methylhydrophenylacridin sich zur „Ammoniumbase" oxydirt. Diese Oxydation ist analog der Oxydation von Leukobasen der Triphenylmethangruppe zu Farbstoffbasen. (Das Phenylacridinjodmethylat kann auch als Triphenylmethanfarbstoff der Ortho-Reihe aufgefasst werden.)

Auch auf die cyclischen „Ammoniumbasen" mit zwei Stickstoffatomen dehnt Roser seine Betrachtungen aus. Für die Basen aus Hübner's Anhydrobasen wäre neben Roser's Formel von o-Dialkylamidoacidylanilinen die Formel:

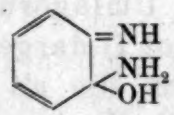


vorzuschlagen. Für die Basen der Chinolin- und Phenazinreihe Formeln wie folgende:

I. II. III.



Formel III ist für Phenazinderivate von anderer Seite aufgestellt worden, Formel II leitet sich von einer Benzolverbindung

 ab.

Im vierten Punkte spricht Roser[1]) die von Claus in einer Abhandlung[2]) „Ueber Methyl- und Alkylenderivate der Cinchoninsäure und über Alkylen-Cinchoxinsäuren", als „Cinchoxinsäuren" beschriebenen Verbindungen als Chinoloncarbonsäuren an. Mir sind diese Arbeiten seit drei Jahren aus den

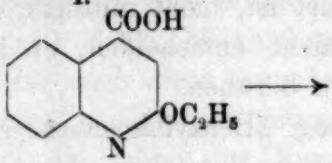
[1]) Ann. Chem. 272, 226. [2]) Das. 270, 335—359.

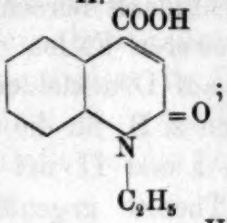
Original-Dissertationen von Kikelhayn und Gabriel bekannt, und ich sah die darin beschriebenen Verbindungen angesichts ihrer Bildungsweise, Eigenschaften und Schmelzpunkte von vorne herein für Analoga der aus verschiedenen anderen Chinolinhalogenalkylaten unter denselben Bedingungen entstehenden Körper an. Nachdem über die Structur der Oxydationsprodukte Aufschluss gewonnen worden war, wurde es auch klar, dass es mit den Analysenzahlen von Kikelhayn und Gabriel seine Bewandtniss haben muss. Da jedoch bis vor Kurzem in den Zeitschriften über diesen Gegenstand noch nichts erschienen war, so hatte ich keine Veranlassung ihn zu berühren, um so mehr als ich vermuthete, er werde von anderer Seite weiter verfolgt, und der Weg zur richtigen Erkenntniss der Sachlage an der Hand der unterdessen[1]) bekannt gewordenen Thatsachen offen war. Als aber die Publication von Claus die Analysenresultate der Dissertationen im Wesentlichen unverändert brachte und dadurch Formeln gestützt und berechtigt erschienen, welche mit den von mir bei anderen Chinolinderivaten[2]) gemachten Erfahrungen in Widerspruch standen, wollte ich mich vor allem über die eigenthümlichen Fehlerquellen der weiter unten zusammengestellten Analysen durch Versuche orientiren. Indessen habe ich in Rücksicht auf Roser's mitgetheilte und angezeigte Versuche die meinigen unterbrochen.

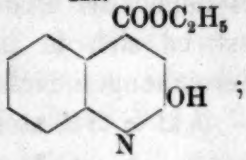
Es scheint Roser, Claus und Gabriel entgangen zu sein, dass die sog. Aethylidencinchoninsäure bereits vor längerer Zeit auf anderem Wege von Königs und Körner[3]) durch Umlagerung der α-Aethoxylcinchoninsäure (Formel I) dargestellt worden ist, die Frage nach ihrer Structur also als gelöst zu betrachten ist, insofern das nicht durch die Klarlegung des Oxydationsverlaufs bei den übrigen Chinolinderivaten geschehen ist. Allerdings wird die Säure von diesen Autoren als γ-Carboxäthyl-Carbostyril (III) beschrieben[4]), allein, nachdem später durch Knorr's[5])

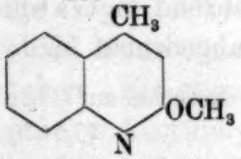
[1]) Ber. **24**, 590.
[2]) Dies. Journ. [2] **45**, 160.
[3]) Ber. **16**, 2155.
[4]) Auch in den Handbüchern.
[5]) Ann. Chem. **236**, 100.

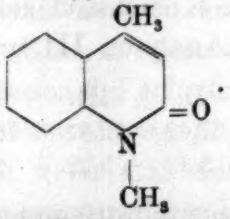
Arbeit bekannt wurde, dass α-Methoxylepidin (IV) sich in n-Methyl-Lepidon (V) und durch Conrad und Limpach's[1]) Versuche, dass γ-Methoxyl-Chinaldin sich in n-Methyl-Chinaldon umlagert, ist wohl anzunehmen, dass ihr die Structur einer n-Methyl-α-Chinolon-γ-Carbonsäure (II) zukommt.

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

Claus vertritt in seiner Abhandlung die Ansicht, den „Alkylencinchoxinsäuren“ komme eine Formel zu, die sich von der Chinolonformel um den Mindergehalt von einem halben Atom Sauerstoff unterscheidet. Diese Differenz drückt sich natürlicher Weise in dem Procentgehalte der verschiedenen Bestandtheile aus und ist in der beifolgenden Tabelle (S. 232 u. 233) in der *f* überschriebenen Spalte berechnet. Unter *g* ist ferner die Differenz zwischen den aus der Chinolonformel sich berechnenden und den von Kikelhayn und Gabriel aus den Versuchen gefundenen Zahlen angeführt. Unter *k* hat die Differenz zwischen letzteren und den Zahlen der Claus'schen Formel Platz gefunden. Wie aus dem Vergleiche dieser Grössen ersichtlich ist, stimmen nun merkwürdiger Weise die gefundenen Zahlen im grossen Ganzen zu Claus' unrichtiger Formel leidlich, weichen aber von dem wirklichen Procentgehalt der Chinolonsäuren in den Fällen, wo die Formel von Claus von diesen um grössere Werthe (*f*) differirt, weit über die Grenzen wahrscheinlicher Analysenfehler ab. Sogar in Fällen, wo zwei übereinstimmende Verbrennungen vorliegen, beträgt der Fehler bis zu 2,4%. Inwieweit sich diese Abweichungen auf

[1]) Ber. **20**, 956.

Schwerverbrennlichkeit, Verunreinigungen etc. zurückführen lassen, wird vielleicht die Arbeit von Roser aufklären.

In den Annalen sind einerseits Analysen publicirt, die in den Dissertationen nicht vorhanden sind, andererseits dort befindliche Analysen weggelassen. Da Claus die Versuchszahlen, aus denen der Procentgehalt berechnet ist, nicht mittheilt, so lässt es sich in mehreren Fällen nicht entscheiden, ob die Abweichungen nicht auf Druckfehlern beruhen.

Auf S. 340 stehen z. B. für die sog. „Benzylidencinchoninsäure" die Analysen I und II mit dem Bemerken, dass die Bestimmungen der Theorie gegenüber ein Minus von einem Procent im Kohlenstoff zeigen, während in Gabriel's Dissertation die Analysen III und IV abgedruckt sind.

	I.	II.	III.	IV.	Berechn. auf Claus' Formel:
C	77,37	77,42	76,37	76,31	77,54 %
H	5,22	5,32	5,22	5,13	4,94 „.

Die Uebereinstimmung von I und II mit der Theorie ist also eine völlig befriedigende und es ist daher wahrscheinlich, dass die Kohlenstoffzahlen mit einem Druckfehler behaftet sind und es 76,37 für I heissen soll, diese Analyse also mit III von Gabriel identisch wäre. Bringt man aber eine ähnliche Correctur bei dem Kohlenstoff II an, so sieht man, dass auch dann diese Verbrennung mit IV von Gabriel nicht übereinstimmt. Nun ist aber auch letztere in der Dissertation nicht richtig berechnet, denn aus den Kohlensäurezahlen[1]) folgt 76,67; um so auffallender ist es, dass Claus diese von allen auf seine Theorie am besten stimmende Verbrennung nicht publicirt hat.

Auf S. 342 sind 3 Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen der sog. „Benzylidencinchoxinsäure" angeführt. Zum Vergleiche bringe ich die Zahlen aus den Dissertationen.

	Claus' Publication			Kikelhayn					Gabriel		Ber. f. Claus' Formel
C	74,38	74,48	74,76	74,11	74,48	74,38	—	—	74,57	74,76	75,28
H	4,97	5,06	5,03	5,06	5,03	—	—	—	5,04	4,95[2])	4,79
N	5,14	5,04	5,18	—	—	—	5,14	5,04	—	—	5,17

[1]) Oder sind diese unrichtig gedruckt?

[2]) Aus den Versuchszahlen berechnet sich 5,01.

Wie man sieht, müssen die Zahlen bis auf zwei Stickstoffbestimmungen von verschiedenen Analysen herrühren, wenn man nicht annehmen will, dass die Wasserstoffzahlen einer Bestimmung unter die Kohlenstoffzahlen einer anderen gelangt sind, wie das unverkennbar mit Gabriel's auf S. 343 der Annalen abgedruckten Analysen der „Methylencinchoxinsäure" geschehen ist. Aber auch diese Annahme erklärt die Differenzen blos theilweise, und deshalb gebrauche ich in der Tabelle (S. 232 u. 233) blos die Zahlen der Dissertationen, die sich durch die Verzuchszahlen controlliren lassen.

Was die sog. „Alkylencinchoninsäuren" anbetrifft, so scheint Gabriel keine einheitlichen Körper unter den Händen gehabt zu haben. Einigermassen passen die gefundenen Zahlen für die Formel von Alkyldihydrocinchoninsäuren, die, wie Roser gefunden hat, dabei entstehen, und wenn man darauf einigen Werth legen will, so kann die Ansammlung der Hydrosäuren in den Präparaten vielleicht aus der Darstellungsweise erklärt werden, die von Gabriel benutzt wurde. Die Jodalkylate wurden nämlich in Alkali gelöst, darauf durch Zusatz von Salzsäure die organische Säure freigemacht und mit Aether aufgenommen. Es ist denkbar, dass in der alkalischen Lösung sich unter diesen Umständen die Salze der Alkylchinoloncarbonsäure und der Alkylhydrochinolincarbonsäure gebildet haben und nach dem Ansäuern blos die letztere in den Aether geht, während die erstere als in Wasser leichter löslich sich nicht so leicht ausschütteln lässt.

In einer späteren Abhandlung[1]) bringt Claus von Howitz in schmelzendem Naphtalin ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen der „Aethylidencinchoxinsäure", deren kleinste Zahl von der grössten der gefundenen um etwa 25% abweicht, und welche die nun in Betracht gezogene Formel einer Aethylchinoloncarbonsäure ausschliessen sollen, da ihr Mittel wiederum zu dieser richtigen Formel nicht stimmt, wohl aber zu der irrthümlichen verdoppelten Formel von Claus.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 117.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Bezeichnung der Verbindungen	Formel	Nummer d. Analysen	Analysirt. Bestandth.	Pro... be... nach	Diff. *e* −
Methylchinolonsäure .	$C_{11}H_9NO_3$	I	C	65,0	2,64
—	„	—	H	4,4	0,20
—	„	II	C	65,0	2,64
—	„	—	H	4,4	0,20
—	„	III	N	6,9	0,30
Silbersalz	$C_{11}H_8NO_3Ag$	IV	Ag	34,8	0,73
—	—	V	Ag	34,8	0,73
Kupfersalz	$(C_{11}H_8NO_3)_2Cu$	VI	Cu	13,2	0,70
Natronsalz	$C_{11}H_8NO_3Na+5$ aq.	VII	H_2O	28,5	0,74
—	„	VIII	„	28,5	0,74
Kalisalz	$C_{11}H_8NO_3K+2$ aq.	IX	„	13,0	—
—	$C_{11}H_8NO_3K+$aq.	—	H_2O	6,9	—
Aethylchinoloncarbonsäure	$C_{12}H_{11}NO_3$	X	C	66,3	2,51
—	—	—	H	5,0	0,18
—	—	XI	C	66,3	2,51
—	—	—	H	5,0	0,20
Silbersalz	$C_{12}H_{10}NO_3Ag$	XII	Ag	33,3	0,89
Benzylchinoloncarbons.	$C_{17}H_{13}O_3N$	XIII—XVII	C	73,1	2,16
—	„	—	H	4,6	0,13
—	—	XVIII—XIX	N	5,0	0,16
Krystallchloroform . .	$C_{17}H_{13}NO_3+CCl_3H$	XX	CCl_3H	29,6	0,95
Natriumsalz	$C_{17}H_{12}NO_3Na+5$ aq.	XXI	H_2O	23,0	—
Kaliumsalz	$C_{17}H_{12}NO_3K+H_2O$	XXII	H_2O	5,3	—
Baryumsalz	$(C_{17}H_{12}NO_3)_2Ba+3$aq.	XXIII	H_2O	7,2	0,37
Calciumsalz	$(C_{17}H_{12}NO_3)_2Ca+4$aq.	XXIV	H_2O	10,7	0,28
Silbersalz	$C_{17}H_{12}NO_3Ag$	XXV	C	52,8	1,12
—	—	—	H	3,1	0,07
—	—	XXVI	C	52,8	1,12
—	—	—	H	3,1	0,32
—	—	XXVII	Ag	27,9	0,59
—	—	XXVIII	Ag	27,9	0,59
Aethylester der Benzylchinoloncarbonsäure .	$C_{19}H_{17}NO_3$	XXIX	C	74,2	1,98
—	—	—	H	5,5	0,14

[1]) G. bedeutet Gabriel; K. bedeutet Kickelhayn.
[2]) Mittel aus 5 oben angeführten Zahlen.
[3]) Mittel aus 4 oben angeführten Zahlen.
[4]) Mittel aus 2 oben angeführten Zahlen.

e	f	g	h	i	k	l	m
Proc. ber. nach	Diff. f—e	Diff. h—e	Gefund. Proc.-Zahlen	Verf.	Diff. l—h	Proc. ber. nach Claus	Formel nach Claus
65,0	2,64	2,43	67,47	G.[1])	0,21	67,66	$(C_{11}H_9NO_2)_2O$
4,4	0,20	0,58	5,00	„	−0,38	4,62	„Methylencinchoxinsäure“
65,0	2,64	2,56	67,58	„	0,08	67,66	—
4,4	0,20	0,42	4,84	„	−0,22	4,62	—
6,9	0,30	0,70	7,60	„	−0,40	7,20	—
34,8	0,73	0,89	35,73	„	−0,16	35,57	$(C_{11}H_8NO_2)_2OAg_2$
34,8	0,73	0,65	35,49	„	0,08	35,57	—
13,2	0,70	0,43	13,71	„	0,27	13,98	$(C_{11}H_8NO_2)_2OCu$
28,5	0,74	1,48	30,05	„	−0,74	29,31	$(C_{11}H_8NO_2)ONa_2+10$ aq.
28,5	0,74	0,46	29,03	„	0,28	29,31	—
13,0	—	—	10,24	„	—	10,39	$(C_{11}H_8O_2N)_2OK_2+3$ aq.
6,9	—	—	—	„	—	—	—
66,3	2,51	2,19	68,55	G	0,32	68,87	$(C_{12}H_{11}NO_2)O$
5,0	0,18	0,72	5,81	„	−0,54	5,27	„Aethylidencinchoxins.“
66,3	2,51	2,27	68,63	„	0,24	68,87	—
5,0	0,20	0,68	5,75[7])	„	−0,48	5,27	—
33,3	0,89	0,62	33,95	„	0,27	34,22	$(C_{12}H_{10}NO_2)_2OAg_2$
73,1	2,16	1,34	74,46[2])	G. u. K.	0,82	75,28	$(C_{17}H_{13}NO_2)_2O$
4,6	0,13	0,38	5,04[2])	„	−0,25	4,79	„Benzilidencinchoxins.“
5,0	0,16	0,08	5,09[4])	K.[1])	0,08	5,17	—
29,6	0,95	0,29	29,94	„	0,66	30,60	$(C_{17}H_{13}NO_2)_2O+CCl_3H$
23,0	—	−0,28	22,74	„	−0,15	22,59	$(C_{17}H_{12}O_2NNa)_2O+9\frac{1}{2}$ aq.
5,3	—	1,14	6,51	„	0,28	6,79	$(C_{17}H_{12}NO_2K)_2O+2^1/_2$ aq.
7,2	0,37	0,56	7,78[5])	„	−0,19	7,59[6])	$(C_{17}H_{12}NO_2)_2OBa+3H_2O$
10,7	0,28	−0,14	10,62[8])	„	0,42	11,04	$(C_{17}H_{12}NO_2)_2OCa+4H_2O$
52,8	1,12	0,75	53,60	„	0,37	53,97	$(C_{17}H_{12}NO_2)_2OAg_2$
3,1	0,07	0,11	3,21	„	−0,04	3,17	„
52,8	1,12	0,83	53,68	„	0,29	53,97	„
3,1	0,32	0,07	3,41	„	−0,24	3,17	„
27,9	0,59	0,37	28,35	„	0,22	28,57	„
27,9	0,59	0,23	28,21	„	0,36	28,57	„
74,2	1,98	1,20	75,47	„	0,78	76,25	$(C_{19}H_{17}O_2N)_2O$
5,5	0,14	0,37	5,91	„	−0,23	5,68	—

[5]) Claus giebt 7,7 an.
[6]) Claus giebt 7,5 an; Kickelhayn 7,35.
[7]) Claus und Gabriel geben 5,6 % an, während aus den Wasserzahlen von briel sich 5,75 % H berechnet.
[8]) Claus giebt 10,82 an.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
Bezeichnung der Verbindungen	Formel	Nummer d. Analysen	Analysirt. Bestandth.	Pr… be… nac…
Methyldihydrooxycinchoninsäure	$C_{11}H_{11}NO_3$	XXX	C	64,…
—	—	—	H	5,…
Methyldihydrocinchoninsäure	$C_{11}H_{11}O_2N$	XXXI	C	69,…
			H	5,…
Aethyldihydrooxycinchoninsaures Silber .	$C_{12}H_{12}O_3NAg$	XXXII	Ag	33,…
Aethyldihydrocinchoninsaures Silber . . .	$C_{12}H_{12}O_2NAg$	—	—	34,…
Benzyldihydoxycinchoninsäure	$C_{17}H_{15}O_3N$	XXXIII	C	72,…
—	—	—	H	5,…
Benzyldihydrocinchoninsäure	$C_{17}H_{15}O_2N$	XXXIV	C	76,…
—	—	—	H	5,…

Als ich nachgewiesen hatte[4]), dass der „Ammoniumoxyd"-Formel von La Coste jede Begründung fehle, bemerkte ich, dass sie auf die ganze weitere Entwicklung der Frage von grossem Einflusse war. Bald darauf tauchte nämlich das „Methylchinoliniumoxyd" von Ostermayer[5]) auf, das nun auch als Methylchinolon erkannt worden ist. Ferner wurden von Doebner und Möller[6]) aus den Chinaldinjodalkylaten amorphe Basen gewonnen, deren mitgetheilte Analysen zur „Ammoniumoxyd"-Formel stimmen. Aus der Beschreibung ist jedoch nicht zu ersehen, dass die analysirten Substanzen einheitliche Verbindungen waren, und es ist deshalb wohl diesen Analysen, die ja die procentische Zusammensetzung der

[1]) Aus dem Mittel von *h* XXX u. XXXI berechnet. (C = 69,48 % u. H = 5,03 %.)

[2]) Aus dem Mittel von *h* XXXIII u. XXXIV (C = 76,52 % und H = 3,18 %) berechnet.

[3]) Claus giebt 35,06 % Ag an.

[4]) Dies. Journ. [2] 45, 160.

[5]) Ber. 18, 594; dies. Journ. [2] 1893, 47, 34.

[6]) Ann. Chem. 242, 303.

f	g	h	i	k	l	m
iff. *d*—*e*	Diff. *h*—*e*	Gefund. Proc. Zahlen	Verf.	Diff. *l*—*h*	Proc. ber. nach Claus	Formel nach Claus
17	5,09[1])	69,79	G.	0,77	70,56	($C_{11}H_9O_2N$
55	−0,34[1])	5,00	„	−0,18	4,82	„Methylencinchoninsäure“
72	−0,36[1])	69,16	„	1,40	70,56	—
00	−0,79[1])	5,05	„	−0,23	4,82	—
98	1,61	34,74	G.	0,37	35,11[3])	($C_{12}H_{10}NO_2Ag$
29	−0,10		„		—	„Aethylidencinchoninsaures“ Silber
94	3,92[2])	67,67	G.	0,87	77,54	$C_{17}H_{15}O_2N$
40	−0,16[2])	5,13	„	−0,79	4,94	„Benzylidencinchoninsäure“
57	−0,45[2])	76,37	„	1,17	77,54	—
72	−0,48[2])	5,22	„	−0,28	4,94	—

analysirten Pulver vollkommen richtig ausdrücken mögen, keinen besonderen Werth beizulegen. Dasselbe gilt für das Produkt, das Hantzsch[7]) aus dem β-Carboxäthylchinaldinjodmethylat erhalten hat und für welches er ebenfalls die „Ammoniumoxyd“-Formel beansprucht und durch mehrere Verbrennungen gestützt hat. Anders verhält es sich mit den „Papaveriniumoxyden“ von Goldschmiedt und Stransky[8]), die gut krystallisirende Verbindungen sind und für die es nicht schwer halten sollte, festzustellen, welche andere Formel ihnen zukommt.

Die besprochenen „Cinchoxinsäure“-Formeln sind wohl auch unter dem Einflusse dieser Arbeiten entstanden, denn sie haben mit den „Ammoniumoxyd“-Formeln eine im Bereiche der Analysenfehler übereinstimmende empirische Zusammensetzung gemein.

December 1892.

[7]) Ber. 19, 38.
[8]) Wien. Mon. 10, 773; 9, 752.

Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters;

von

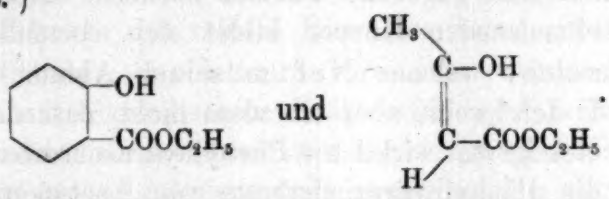
Paul C. Freer.

In einer neulich erschienenen Abhandlung von J. U. Nef[1]) vertritt dieser Forscher auf Grund reichlicher experimenteller Thatsachen die Ansicht, dass Acetessigester, sowohl als freie Substanz wie in seinen metallischen Verbindungen, sich als β-Hydroxycrotonsäureester verhalte. Seit dieser Zeit hat von Pechmann[2]) nachgewiesen, dass Formylacetessigester als β-Oxyacrylsäureester zu betrachten sei und schliesst auf Grund des abweichenden Verhaltens des Acetessigesters gegen Acetylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w., dass letzterer Substanz die Ketonformel zu ertheilen sei. In dem letzten Hefte der Berichte[3]) tritt auch L. Claisen Nef's Ansicht entschieden entgegen. Ich würde kaum wagen, die stark angeschwollene Literatur dieses Gegenstandes zu vermehren, hätte ich nicht, wie ich glaube, einige Thatsachen mitzutheilen, welche, meiner Meinung nach, mit einigen Schlüssen in Nef's Abhandlung entschieden in Widerspruch stehen. Auf S. 58 macht der genannte Forscher die Behauptung: „Findet bei dieser Reaction (zwischen Natracetessigester und Säurechlorid, resp. Alkylhaloïd) ein directer Austausch des Natriums gegen Brom, resp. Alkyl statt, so muss die entsprechende Reaction noch viel energischer vor sich gehen bei Salzen der Schwermetalle, wie Kupfer-, Blei- oder Quecksilberacetessigester." Und der Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Einwirkung von Natracetessigester auf Alkylhaloïde, Brom und Säurechloride sich vollzieht, während Kupfer- und Bleiacetessigester erst bei 130° in Gegenwart eines Lösungsmittels reagiren, eine Addition der genannten Reagentien zu Natracetessigester zuerst statt findet, dass erst nachher, durch Abspaltung von Brom-, resp. Jodwasser-

[1]) Ann. Chem. 266, 52.
[2]) Ber. 25, 1044. [3]) Das. S. 1760.

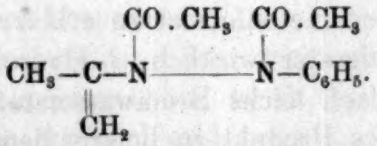
stoffsäure, die Reaction unter Bildung von substituirten Acetessigestern sich vollendet.

Um nun festzustellen, ob diese Behauptung wirklich den Thatsachen entspricht, habe ich das Verhalten von Natriumsalicylsäureester, welcher doch, mit Zugrundelegung der Hydroxyformel für Acetessigester, letzterem ähnlich constituirt ist, untersucht.[1])



Bei Natriumsalicylsäureester tritt nun keine Addition ein, und trotzdem reagirt diese Substanz leicht und in der Kälte mit Benzoylchlorid und beim gelinden Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl, resp. -äthyl; in allen Fällen ist das substituirende Radical mit Sauerstoff verbunden, denn es wird leicht durch Verseifung wieder abgespalten.

Eine der Hauptstützen seiner Anschauung findet Nef in der Bildung von β-Phenylhydrazocrotonsäureester bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester. Der Beweis für die Hydrazoformel dieses Körpers soll darin liegen, dass er sich leicht mittelst Quecksilberoxyds zu β-Phenylazocrotonsäureester oxydiren lässt und dass er durch Einwirkung von Acetylchlorid in einen Körper von der folgenden Constitution übergehen soll:



Beim Studium der Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester vollziehen, habe ich aber gefunden, dass sich, neben Phenylmethylpyrazolon, ein krystallinischer Körper vom Schmelzp. 36° bildet; dieser Körper reagirt nun leicht mit Jodmethyl und liefert einen dicken Syrup, welcher leicht in Wasser löslich

[1]) In seiner soeben erschienenen Abhandlung hat Claisen ebenfalls auf diese Aehnlichkeit hingewiesen; meine Arbeit war aber vollendet, ehe diese Mittheilung mir zu Händen gekommen ist.

ist. Aus dieser Thatsache folgt, dass wenigstens eins der Wasserstoffatome, welche mit Stickstoff im Phenylhydrazin verbunden sind, sich noch in dem neuen Körper befindet. Nun ist aber mein bei 36° schmelzender Körper identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Phenylhydrazocrotonsäureester und kann letzteres daher unmöglich die von Nef ihm gegebene Formel besitzen. Neben diesem bei 36° schmelzenden Körper bildet sich ebenfalls Phenylmethylpyrazolon, welches Nef in seiner Abhandlung nicht hervorhebt. Ich zweifle aber trotzdem nicht, dass der Phenylhydrazinacetessigester wirklich β-Phenylhydrazocrotonsäureester ist, denn die Phenylhydrazinderivate von Aceton und Acetophenon, welch letzteren Substanzen möglicherweise die Formeln

$$CH_3-COH=CH_2 \text{ und } C_6H_5-COH=CH_2$$

zukommen können, sind äusserst unbeständig, oxydiren sich leicht an der Luft und werden von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzaldehyd u. s. w. zerlegt; falls das angewandte Reagens Benzoylchlorid ist, bildet sich salzsaures Phenylhydrazin, resp. Dibenzoylphenylhydrazin; dem gegenüber aber ist das Hydrazon von Benzophenon, welchem die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

unter Bildung von Carbacetessigester, ein, auch wenn die Lösung mittelst einer Kältemischung abgekühlt ist. Andere Resultate erzielt man aber, wenn man Acetessigester mit genau der berechneten Quantität von trocknem Bromwasserstoff behandelt, es bildet sich ein schweres, bromhaltiges Oel, welches nicht nach winderholtem Schütteln mit Eiswasser seinen Bromwasserstoff verliert. Das Produkt enthält nach fünf- bis sechsmaligem Waschen mit reinem Eiswasser immer noch 10%—13% von Brom; das letztere wird aber vollständig durch Extraction mit alkoholischem Kali entfernt, bei welcher Operation unveränderter Acetessigester regenerirt wird. Das Bromwasserstoffsäure-Additionsprodukt, wenn solches wirklich vorliegt, ist daher äusserst unbeständig, es zersetzt sich schon beim Stehen, indem sich die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte des Acetessigesters bilden; wird es mit Zinkäthyl behandelt, so entsteht, ausser einigen hochsiedenden Substanzen, nur reiner Acetessigester. Aus diesen Thatsachen schliesse ich, dass die Substanz kein eigentliches Additionsprodukt ist, in welchem Wasserstoff zu einem Kohlenstoffatom und Brom zu einem anderen sich addirt hat. Hat Acetessigester die Ketonformel, so ist es denkbar, dass sich die Einwirkung von Bromwasserstoff in folgender Weise vollzieht:

$$X-CO-X + HBr = X-C\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}-X.$$

Solch ein Körper würde aber Bromwasserstoffsäure mit der grössten Leichtigkeit abspalten.

Eine Thatsache, welche öfters gegen die Hydroxylformel von Acetessigester hervorgehoben wurde, ist die, dass letztere Substanz nicht mit Acetylchlorid reagirt. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob Salicylsäureester sich anders verhält.

Ich habe nun gefunden, dass Salicylsäureester ziemlich, wenn nicht auffallend, leicht mit Acetylchlorid reagirt. Bis jetzt hat keiner der Vertheidiger der Hydroxylformel einen Grund für die Thatsache, dass Acetessigester nicht mit Acetylchlorid reagirt, vorgebracht, meiner Meinung nach sollte er jedenfalls ebenso leicht als Salicylsäureester ein Acetylderivat liefern.

Experimenteller Theil.

Natriumsalicylsäureester. Wird Salicylsäureester mit metallischem Natrium behandelt, so tritt Reaction sofort ein, indem der Ester bald zu einer festen Masse erstarrt.[1]) Bessere Resultate erzielt man, wenn man Salicylsäureester mit dem vier- bis fünffachen Volum von trocknem Toluol verdünnt und dann etwas weniger als die berechnete Quantität von gepulvertem Natrium zusetzt. Die kleinen Kügelchen des Metalls werden aber trotzdem bald von einer schützenden Decke von Natriumsalicylsäureester bedeckt, welch letzterer selbst durch heftiges Schütteln nicht zu entfernen ist, sodass es sich empfiehlt, behufs Reinigung des Produktes, die Masse noch vor der Vollendung der Reaction zu filtriren, auf Thontellern zu trocknen und dann von noch unverändertem Natrium mittelst eines feinen Siebes zu trennen. Wird Salicylsäureester mit dem fünffachen Volum von trocknem Aether verdünnt und dann mit ziemlich concentrirter Natronlauge geschüttelt, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit zu einer asbestähnlichen Substanz, welche nach dem Trocknen in ein krystallinisches Pulver zerfällt. Letztere ist die bequemste Methode, um Natriumsalicylsäureester darzustellen. Dieser ist ein weisses Pulver, welches an der Luft, wegen Aufnahme von Feuchtigkeit, den Geruch nach Salicylsäureester annimmt, denn die Substanz wird schon durch Lösen in Wasser theilweise zersetzt, die Lösung hat stark alkalische Reaction und scheidet nach Zusatz von Säure, den unveränderten Ester wieder aus.

0,7534 Grm. Substanz gaben 0,2668 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_9H_9O_7Na$:	Gefunden:
Na	12,2	11,5 %.

Wird Natriumsalicylsäureester in trocknem Chloroform suspendirt und dann trocknes Brom mittelst Tropftrichters langsam zugesetzt, so verschwindet die Farbe des Halogens sofort, und es scheidet sich Bromnatrium aus. Der Zusatz von Brom wird so lange fortgesetzt, bis man eine bleibende Bromfarbe wahrnimmt. Die Lösung wird dann von Bromnatrium abfiltrirt, und das Chloroform verdunstet. Es hinterbleibt ein

[1]) Schreiner, Ann. Chem. 197, 19.

dickes Oel, welches aber bald von grossen, blättrigen Krystallen durchdrungen wird. Wenn die Bildung letzterer nicht mehr zunimmt, wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat, welches den grösseren Theil darstellt, besteht aus Salicylsäureester, die Krystalle sind Dibromsalicylsäureester. Die Bildung von freiem Ester in so grosser Quantität liefert den Nachweis, dass Brom, zu Natriumsalicylsäureester zugesetzt, nicht zuerst das Natrium angreift, sondern im Gegentheil Wasserstoff substituirt; der Bromwasserstoff, der so gebildet wird, greift nun Natriumsalicylsäureester an unter Bildung von Bromnatrium und freiem Ester.

1. $C_6H_4COOC_2H_5ONa + 2Br_2 = C_6H_2Br_2COOC_2H_5ONa + 2HBr.$
2. $2C_6H_4COOC_2H_5ONa + 2HBr = 2C_6H_4COOC_2H_5OH + 2NaBr.$

Diese Beobachtung stimmt vollständig mit Nef's Vorstellung über die Vorgänge, welche bei der Addition von Brom zu Natracetessigester stattfinden; denn dieser Forscher nimmt an, dass sich Brom zuerst zu letzterem Körper addirt, und dass die Bromwasserstoffsäure, welche sich nachher sofort abscheidet, Bromnatrium und freien Acetessigester bildet; es wäre also hierin eine Stütze für die Oxy-Formel des Natracetessigesters zu finden.

Dibromsalicylsäureester. Dibromsalicylsäureester, wie oben angegeben gebildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, perlmutterähnlichen Blättern. Die Substanz löst sich in Kali und wird davon durch Zusatz von Säure wieder unverändert abgeschieden, sie wird sogar von kochender Sodalösung aufgenommen, ist aber schwer löslich sowohl in heissem wie in kaltem Wasser; im reinen Zustande schmilzt sie bei bei 100°—101°.

0,1988 Grm. $C_9H_8Br_2O_3$ gaben 0,2456 Grm. CO_2 u. 0,0469 Grm. H_2O.
0,3196 Grm. $C_9H_8Br_2O_3$ gaben 0,3709 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_8Br_2O_3$:	Gefunden:
C	33,37	33,69 %
H	2,47	2,62 „
Br	49,53	49,37 „.

Wird Dibromsalicylsäureester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali im Wasserbade 2 Stunden lang gekocht, so wird er vollständig verseift; nach dem Verdunsten des Al-

kohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich Dibromsalicylsäure als weisser Niederschlag aus; letzterer wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dibromsalicylsäure krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 225° und ist wahrscheinlich identisch mit der m-m-Dibromsalicylsäure von Lellmann und Grothmann.[1])

0,558 Grm. Substanz gaben 0,1997 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_4Br_2O_3$:	Gefunden:
Br	54,05	54,54 %.

Dibromsalicylsäureester wird in alkoholischer Lösung mittelst kochendem Natriumamalgam zu Salicylsäure reducirt; Zinkstaub und Eisessig sind ohne Einwirkung.

Bei der Einwirkung von Brom auf freien Salicylsäureester resultirt nicht Di- sondern Monobromsalicylsäureester. Wird Salicylsäureester in trockner Chloroformlösung mit überschüssigem Brom behandelt, so tritt Reaction langsam ein, indem sich Bromwasserstoff abscheidet. Nach 24 Stunden wird das Chloroform abdestillirt, und nach dem Abkühlen erstarrt das zurückbleibende Oel zu einer festen Masse. Diese wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich die Substanz in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 49°—50° abscheidet.

0,1814 Grm. Substanz gaben 0,1394 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3Br$:	Gefunden:
Br	32,4	32,69 %.

Monobromsalicylsäureester wird leicht mittelst alkoholischem Kali verseift; nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich die Säure, nach dem Ansäuern, als weisser Niederschlag ab. Letzterer wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; die Substanz bildet farblose Nadeln, welche bei 165°—166° schmelzen.

0,1852 Grm. Substanz gaben 0,1627 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_5BrO_3$:	Gefunden:
Br	36,86	37,5 %.

[1]) Ber. 17, 2728.

Die Säure ist unzweifelhaft die m-Bromsalicylsäure, welche von Hübner und Heinzerling[1]) durch Einwirkung von Brom auf freie Salicylsäure dargestellt wurde. Die Bildung von m-Bromsalicylsäureester bei der Einwirkung von Brom auf letztere Substanz liefert einen weiteren Beweis dafür dass wenigstens ein Bromatom in dem Dibromsalicylsäureester in der Metastellung zu Carbäthoxyl ist. Die Ursache, warum Dibromsalicylsäureester sich bei der Bromirung des Natriumsalzes bildet, während nur Monobromsalicylsäureester sich bei der Bromirung des freien Salicylsäureesters bildet, ist vielleicht durch folgende Betrachtung zu erklären. Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumsalicylsäureester bildet sich zuerst Monobromnatriumsalicylsäureester und freie Bromwasserstoffsäure, letztere aber greift Natriumsalicylsäureester und nicht das Natriumsalz des monobromirten Produktes an, es resultirt sodann Bromnatrium und freie Salicylsäure. Nun aber kann das Brom weiter den leichter veränderlichen Natriummonobromsalicylsäureester angreifen, indem sich Natriumdibromsalicylsäureester und Bromwasserstoff bildet. Nach dieser Erklärung sollte sich aber mehr oder weniger Monobromsalicylsäureester unter den Reactionsprodukten finden, eine Substanz, welche ich bis jetzt nicht habe nachweisen können.

Benzoylsalicylsäurester. Wird trockner Natriumsalicylsäureester in einem Kochkolben mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid übergossen, so tritt Reaction sofort in der Kälte ein, während Chlornatrium sich abscheidet. Der Inhalt des Kolbens wird nach Zusatz von Wasser mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein weisser, krystallinischer Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine Blätter vom Schmelzp. 79°—80° bildet.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,5780 Grm. CO_2 und 0,1071 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C	71,1	70,83 %
H	5,15	5,34 „ .

[1]) Z. Chem. 1871, 709.

Benzoylsalicylsäureester verseift sich leicht bei zweistündigem Erwärmen mit alkoholischem Kali; nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuern wird das ganze Produkt aus ziemlich concentrirtem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich lange Nadeln von bei 156° schmelzender Salicylsäure abscheiden. Nach dem Abfiltriren dieser Krystalle wird das Ganze bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand während einer Stunde im Sieden erhalten, wobei die Salicylsäure gänzlich in Phenol und Kohlendioxyd gespalten wird. Die Zersetzungsprodukte werden nun mit kohlensaurem Natrium behandelt, das ungelöste Phenol mittelst eines nassen Filters abgeschieden, und die Lösung nun angesäuert. Es scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystalliren bei 120° schmolz und demnach Benzoësäure darstellt. Benzoylsalicylsäureester wird daher beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Salicylsäure gespalten. Das Benzoylradical ist demnach in dieser Substanz an Sauerstoff gebunden, es konnte daher keine Addition bei der Bildung von Benzoylsalicylsäureester stattgefunden haben, aber trotzdem vollzieht sich die Reaction leicht, und in der Kälte.

Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf Natriumsalicylsäureester.

Wird trocknes Aethyljodid zu trocknem Natriumsalicylsäureester gesetzt, so tritt keine Reaction ein, auch nicht nach demErwärmen auf dem Wasserbade. Wird aber Alkohol, in welcher Substanz Natriumsalicylsäureester löslich ist, zugesetzt, so wird Diäthylsalicylsäureester beim gelinden Erwärmen leicht gebildet; diese Methode ist genau gleich der Darstellungsweise von alkylirten Abkömmlingen des Acetessigesters. Nachdem Natriumsalicylsäureester in alkoholischer Lösung so lange mit einem Ueberschuss von Jodäthyl gekocht worden ist, bis eine Probe nach Zusatz von Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigt, so wird der Ueberschuss von Alkohol und Jodäthyl abdestillirt, und der Rückstand nach Zusatz von Wasser mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Aether verdunstet, und das zurückbleibende gelbe Oel durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Aethyl-

salicylsäureäthylester ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 252°[1]). Wird letzteres mit alkoholischem Kali 2 Stunden lang gekocht, so verseift es sich, und nach dem Ansäuern scheidet sich ein Oel aus; das Ganze wird nun mit Aether ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Die reine Aethylsalicyläthersäure ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches unter 110 Mm. Druck bei 228° siedet. Wird die Substanz mit concentrirter Salzsäure im Rohr einige Zeit lang erhitzt, so verseift sie sich unter Bildung von bei 156° schmelzender Salicylsäure. Von einer Analyse der Aethyläthersäure wurde abgesehen, da die Methyläthersäure ein fester, wohlcharakterisirter Körper ist, und da die Reaction ebenso mit Jodmethyl wie mit Jodäthyl verläuft.

Wird Natriumsalicylsäureester in genau derselben Weise mit Methyljodid behandelt, so bildet sich leicht der Aethylester der Salicylmethyäthersäure; wird letztere mit alkoholischem Kali verseift, so wird das Kaliumsalz der Methyläthersäure gebildet, aus welchem durch Ansäuern die freie Säure gewonnen wird. Letztere krystallisirt in grossen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 98,5° und entspricht genau den Literaturangaben.[2]) Die Methyläthersäure wird leicht durch concentrirte Salzsäure verseift. Sowohl Methyl- wie Aethyljodid wirken daher leicht auf Natriumsalicylsäureester ein; die gebildeten Aether sind leicht verseifbar, und folglich sind die Radicale an Sauerstoff gebunden; es konnte daher keine vorhergehende Addition stattgefunden haben.

Um nun festzustellen, ob die Metallderivate der Schwermetalle sich ebenso wie diejenigen des Acetessigesters verhalten, habe ich Kupfersalicylsäureester dargestellt. Letztere Verbindung bildet sich leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Natriumsalicylsäureester mit Kupferacetatlösung fällt; Kupfersalicylsäureester scheidet sich als grüner Niederschlag

---

[1]) Der Siedepunkt des Aethers wird von Fölsing bei 251° angegeben.

[2]) Graebe, Ann. Chem. 139, 137. Der Methyläthersäureäthylester wurde von genanntem Forscher aus methylsalicylsaurem Kalium und Jodäthyl dargestellt und entsprach den früheren Angaben von Cahours.

ab; letzterer wird abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet. Auf Zusatz von Säuren wird aus dieser Substanz Salicylsäure regenerirt. Kupfersalicylsäureester reagirt nun mit Aethyljodid in Gegenwart von Alkohol, in welcher Substanz er etwas löslich ist, überhaupt nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbade, dasselbe ist natürlich auch der Fall bei Abwesenheit eines Lösungsmittels. Aus diesen Reactionen folgt aber, dass die Metallderivate des Salicylsäureesters sich genau wie diejenigen des Acetessigesters verhalten. Obwohl diese Thatsache als Stütze der Oxycrotonsäureformel dienen kann, so ist doch Nef's Erklärung der Ursache der leichten Umsetzung des Natriumacetessigesters im Gegensatz zu denjenigen Substanzen, bei welchen keine Addition stattfindet, die unrichtige.

Acetylsalicylsäureester. — Abweichend von dem Verhalten des Acetessigesters reagirt Salicylsäureester leicht mit Acetylchlorid. Wird Salicylsäureester in einem Kolben mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid gelöst und diese Lösung nun am Rückflusskühler, dessen oberes Ende umgebogen und in Quecksilber getaucht ist, einige Stunden lang gekocht, das Ganze in Eiswasser gegossen und mit Aether extrahirt, und der Aether wiederholt mit Natronlauge, um unveränderten Ester zu entfernen, geschüttelt; so hinterbleibt nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers, ein dickes Oel, welches bei 272° siedet und folgende Zahlen bei der Analyse ergab.

0,2312 Grm. Substanz gaben 0,5325 Grm. CO_2 u. 0,1230 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	62,80	63,46 %
H	5,77	5,90 „.

Alkoholische Kalilösung verseift Acetylsalicylsäureester leicht unter Bildung von Salicylsäure.

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester.[1])

Wird eine abgewogene Menge von Acetessigester in Alkohol gelöst und dann die berechnete Quantität von salzsaurem

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 414.

Phenylhydrazin zugesetzt, so tritt langsam Reaction ein, das salzsaure Salz löst sich allmählich auf, und nach 12 Stunden ist der Vorgang beendet. Das Ganze wird nun in Wasser gegossen und mehrmals mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nun zuerst mit Wasser und nachher mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel[1]), welches aus 2 Theilen besteht. Der niedrig siedende und viel kleinere Antheil geht beim Fractioniren bei 132° über und besteht aus Mesityloxyd, der grössere Antheil siedet unter 32 Mm. Druck bei 202°. Wird nun letzterer in einer Kältemischung abgekühlt, so erstarrt er zu einer festen Masse, welche nach dem Ausbreiten auf Thontellern erst bei 36° wieder schmilzt. Dieser feste Körper wird, behufs Reinigung, in eiskaltem, absolutem Alkohol gelöst und daraus mit Eiswasser wieder gefällt. So gereinigt stellt er eine weisse, körnig krystallinische Substanz dar, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab[2]):

I. 0,1470 Grm. Substanz gaben 0,3871 Grm. CO_2 u. 0,1003 Grm. H_2O.
II. 0,1318 Grm. Substanz gaben 0,3467 Grm. CO_2 u. 0,0861 Grm. H_2O.
III. 0,1738 Grm. Substanz gaben 0,4596 Grm. CO_2 u. 0,1100 Grm. H_2O.
IV. 0,1815 Grm. Subst. gaben 24,6 Ccm. N bei 22° und 740 Mm. Dr.
V. 0,1449 Grm. Subst. gaben 19,8 Ccm. N bei 21° und 730,5 Mm. Dr.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	71,83	71,72	72,17 %	—	—
H	7,40	7,24	7,03 „	—	—
N	—	—	—	15,22	15,40 %.

Die Substanz, welche zu Analyse III gebraucht wurde, war durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Umkrystallisiren,

---

[1]) 7 Grm. aus 26 Grm. Acetessigester und 28,8 Grm. salzsaures Phenylhydrazin.

[2]) In einer vorläufigen Notiz (dies. Journ. [2] **45**, 44) gab ich folgende Zahlen an:

C = 69,41 %, H = 6,55 %, N = 15,32 %.

Auf Grund dieser Analyse sprach ich die Vermuthung aus, dass diese Substanz vielleicht ein Isomeres von Phenyläthylpyrazolon ist. Seitdem ich den Körper in festem Zustande erhalten habe, erscheint diese Vermuthung als unrichtig.

Freimachen der Base mittelst Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die analytischen Resultate stimmen am nächsten mit einem Körper der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O$, welch' letzterer folgende Procentzahlen entsprechen würden:

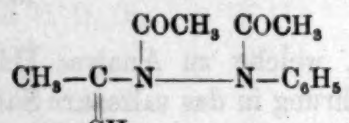
$$C = 71{,}60\ \%,\quad H = 6{,}99\ \%,\quad N = 14\ \%.$$

Die Stickstoffbestimmungen fallen aber viel zu hoch aus. Solch ein Körper würde Phenylmethylpyrazolon ($C_{10}H_{10}N_2O$), sein in welchem ein Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt ist. Um womöglich den Analysen eine weitere Stütze zu verleihen, habe ich das salzsaure Salz des Körpers durch Auflösung desselben in trocknem Aether, und darauf folgende Fällung mittelst trocknen Chlorwasserstoffs dargestellt. Die salzsaure Verbindung scheidet sich als Oel aus, welches nach dem Reiben mittelst eines Glasstabes an der Luft erstarrt. Das Salz, über Kalk im Vacuum getrocknet, ergab folgende Zahlen:

I. 0,3044 Grm. Substanz gaben 0,1883 Grm. AgCl.
II. 0,3173 Grm. Substanz gaben 0,1982 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$, HCl:	Gefunden: I.	II.
Cl	14,89	15,34	15,4 %.

Soweit die Erfahrung lehrt, ist die Zusammensetzung annähernd $C_{12}H_{14}N_2O$ und werde ich daher, der Einfachheit wegen, den Körper in Zukunft mit dieser Formel bezeichnen. Obwohl der Körper vielleicht eine Mischung ist, so steht doch fest: der bei 36° schmelzende Körper hat nicht die Zusammensetzung eines Diacetylderivates des Hydrazids von Aceton[1]):



und trotzdem ist er identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Hydrazocrotonsäureester, welcher Substanz Nef obige Formel beigelegt hat.

Der Körper $C_{12}H_{14}N_2O$ sieht weiss aus, ist körnig krystallinisch, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether,

[1]) Dieser Körper enthält:
$C = 67{,}24\ \%,\quad H = 6{,}90\ \%,\quad N = 12{,}07\ \%.$

unlöslich in kaltem Wasser. Der Siedepunkt der reinen Substanz liegt bei 220° (40 Mm. Druck); der Körper ist unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Salzsäure, indem sich das oben beschriebene salzsaure Salz bildet. Dieses Salz ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher schon durch Auflösen in Wasser theilweise in Salzsäure und freie Base zerlegt wird.

1 Grm. $C_{12}H_{14}N_2O$ wurde in einem Ueberschuss von alkoholischem Kali gelöst und 3 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Nachdem der Ueberschuss von Alkohol verdunstet war, wurde mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether verdunstet. Es hinterblieben 0,95 Grm. eines Oeles, welches in einer Kältemischung erstarrte und sich als der unveränderte Körper erwies. Um nun zu erfahren, ob concentrirte Schwefelsäure eine Veränderung bewirkt, löste ich 1 Grm. des Körpers in dieser Flüssigkeit, und nach dem Stehen über Nacht erwärmte ich für einige Zeit auf 50°. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkalien schieden sich 0,8 Grm. unveränderter Substanz aus. Der Körper $C_{12}H_{14}N_2O$ bildet leicht ein Dibromadditionsprodukt, welches in grossen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 111°—112° krystallisirt. Die Versuche, die Constitution dieses Körpers aufzuklären, werde ich bald wieder aufnehmen.

Wird die Substanz $C_{12}H_{14}N_2O$ mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des unveränderten Jodmethyls ein braunes Oel. Nach dem Entfernen von ausgeschiedenem Jod mittelst molekularen Silbers wurde der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, von einer kleinen Menge rother, amorpher Substanz abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Dieser Process wurde wiederholt, bis der gebildete dicke Syrup sich ganz leicht und klar in kaltem Wasser löste; diese Lösung wurde dann im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Nach 3 Wochen war die Substanz noch nicht ganz fest, es wurde daher ein Versuch der Reinigung mittelst fractionirter Destillation im Vacuum gemacht, aber dabei zersetzte sich der Körper gänzlich unter Bildung eines stark nach Pyridin riechenden Oeles. Die Bildung eines lös-

lichen Produktes bei obiger Reaction erinnert an das gleiche Verhalten des 1Phenyl-3methyl-5pyrazolons; es scheint mir, dass die zwei Stickstoffatome in obigem Körper dieselbe Function wie diejenigen im Phenylmethylpyrazolon besitzen.

Die alkalische Lösung der ätherischen Lösung von dem Produkt der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester enthält, wie ich schon in meiner vorläufigen Notiz angegeben habe, 1Phenyl-3methyl-5pyrazolon, welcher Körper sich somit bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester schon der Kälte bildet; Phenylmethylpyrazolon ist das Hauptprodukt der Reaction.

Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Phenylhydrazocrotonsäureester.

Das Hydrazid von Acetessigester wurde nach Nef's Angaben[1]) dargestellt und dann in ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid behandelt; bei dieser Operation scheidet sich Salzsäure reichlich ab und ein schweres Oel sinkt zu Boden. Das Ganze wird in Eiswasser gegossen und wiederholt mit Alkalien extrahirt. Die ätherische Lösung wird dann mittelst Chlorcalcium getrocknet, filtrirt, und der Aether verdunstet. Ein gelbes Oel hinterbleibt, welches nach dem Fractioniren im Vacuum (wobei es denselben Siedepunkt wie das bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin erhaltene Oel zeigt) mittelst Kältemischung zum Erstarren gebracht wurde. Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller und Umkrystallisiren schmolz der feste Körper bei 36° und war in jeder Hinsicht identisch mit der Substanz, welche ich durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester erhalten habe. Der alkalische Auszug der ätherischen Lösung scheidet bei der genauen Neutralisation mittelst Salzsäure einen festen Körper ab, welcher sich nach dem Umkrystallisiren als Phenylmethylpyrazolon erweist. Die Produkte der Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Phenylhydrazocrotonsäureester sind somit identisch mit denjenigen, welche ich durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester erhalten habe.

[1]) Ann. Chem. **266**, 70.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Acetessigester.

37 Grm. Acetessigester wurden mit dem dreifachen Vol. absolutem Aether gemischt, auf −15° abgekühlt und nun, jede Temperaturerhöhung vermeidend, trockner Bromwasserstoff eingeleitet, bis die Mischung vollständig gesättigt war. Das Ganze blieb bei Wintertemperatur über Nacht stehen; dann wurde der Aether mittelst eines Luftstromes verdunstet. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, welches der fractionirten Destillation unterworfen wurde; 9 Grm. gingen zwischen 85° und 100° über, 19,3 Grm. zwischen 100° bis 125°, 12,6 Grm. zwischen 281° bis 300° und 6,6 Grm. zwischen 330° und 360°. Die niedrigsiedende Fraction bestand aus Aethylbromid (deren grösserer Theil wahrscheinlich beim Verdunsten des Aethers verloren ging), Alkohol, Essigäther und Aceton, diejenige zwischen 100° bis 125°, welche sich in zwei Schichten getheilt hatte, bestand in der oberen Schicht aus Alkohol, Aceton und wässriger Bromwasserstoffsäure, in der unteren aus Bromessigester und etwas hochsiedendem Oel; die Fraction zwischen 281°—300° war auch Acetessigester, während die Natur derjenigen zwischen 330°—360° uns unbekannt ist. Trockne Bromwasserstoffsäure zersetzt demnach den Acetessigester in ätherischer Lösung vollständig parallel der Einwirkung von Salzsäure.

Bessere Resultate erhielt ich nach folgendem Verfahren. Eine Flasche von 12,5 Lit. Inhalt wurde vollständig mit trocknem Bromwasserstoff gefüllt und nach dem Stehen bei Wintertemperatur wurde die berechnete Menge Acetessigester (82,5 Grm.) rasch hineingegossen, die Flasche verschlossen und 1 Stunde lang stehen gelassen, wobei der Bromwasserstoff fast vollständig absorbirt wurde. Das Produkt wurde nun wiederholt mit Eiswasser ausgeschüttelt, wobei ein schweres Oel zu Boden sank; letzteres wurde rasch mittelst Chlorcalcium getrocknet und das Brom bestimmt.

0,1992 Grm. Substanz gaben 0,0613 Grm. AgBr.
Gefunden: Br = 13,09 %.

Eine zweite Bestimmung mit anderer Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2392 Grm. Substanz gaben 0,0658 Grm. AgBr.
Gefunden: Br = 11,9 %.

Der grössere Theil des Bromwasserstoffs, welcher durch den Acetessigester absorbirt war, wird demnach mittelst Eiswassers herausgenommen. Wird das so erhaltene Oel der fractionirten Destillation unterworfen, so wird Bromwasserstoff entwickelt, und es lassen sich drei Theile abscheiden; der niedrig siedende Theil besteht aus Alkohol, Aethylbromid u. s. w., der mittlere und weit grössere Theil ist Acetessigester, während der höchst siedende Carbacetessigester darstellt. Wird das Oel nach dem Waschen mit Eiswasser mit einer kleinen Menge alkoholischen Kalis geschüttelt, so wird der Bromwasserstoff vollständig entfernt, und es entsteht Acetessigester; dasselbe ist auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl der Fall. Die Wirkung von Bromwasserstoff auf Acetessigester hat demnach vielmehr den Charakter einer einfachen Lösung, als den einer Addition.

University of Michigan, im Juli 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXVII. Nitroderivate des Isochinolins;

von

Ad. Claus und K. Hoffmann.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sind schon vor drei Jahren ausgeführt und zum grössten Theil ausführlich in der Anfangs 1891 erschienenen Dissertation[1]) Hoffmann's beschrieben. Die Veröffentlichung derselben in unserer Journalliteratur hat sich jedoch bisher verzögert, weil ich für sie erst die Ausführung der Ortsbestimmung für das erhaltene Mononitrochinolin abwarten wollte. Wie weiter unten gezeigt wird, ist es mir in Gemeinschaft mit Seelemann

[1]) Karl Hoffmann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

gelungen, den Stellungsnachweis für die Nitrogruppe in der genannten Verbindung gegenwärtig wenigstens bis zu einem gewissen Grad zu führen; allein jetzt würde ich mich auch ohne dieses Resultat zur Mittheilung von Hoffmann's Arbeit genöthigt sehen, um deren Ergebnisse vor weiterer unbefugter Ausnutzung von anderer Seite[1]) zu sichern.

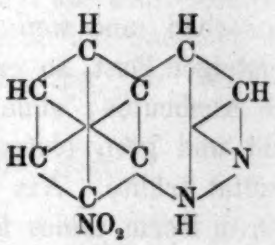
Die Nitrirung des Isochinolins erfolgt im Allgemeinen leicht, d. h. Salpetersäure allein, auch rauchende vom spec. Gew. 1,52, wirkt in der Kälte kaum nitrirend ein. Beim Erwärmen aber geht die Nitrirung allmählich vor sich, und wenn man zum Kochen erhitzt, so ist sie nach einigen Stunden vollendet. Salpeterschwefelsäure nitrirt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf dem Wasserbad, und wenn man hierbei die Temperatur 60° nicht übersteigen lässt, so erhält man nach 5—6stündigem Digeriren gute Ausbeuten, ohne dass die bei höheren Temperaturen so leicht und gern eintretende Harz- und Farbstoff-bildung das Resultat trübte. Am empfehlenswerthesten ist es, das Isochinolin in Form seines festen salpetersauren oder schwefelsauren Salzes anzuwenden und entweder das erstere in soviel eisgekühlte, rauchende Schwefelsäure, dass mindestens 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid auf das Mol. Isochinolin kommt, oder das zweite Salz unter den gleichen Umständen in rauchende Schwefelsäure einzutragen und dann noch 1 Mol. eiskalte rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 zuzugeben. In beiden Fällen ist nach mehrstündigem Stehen, zuletzt bei mittlerer Zimmertemperatur die Umsetzung eine quantitative und nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit dem gleichen Volum Wasser erhält man durch Neutralisiren mit Alkali einen sofort rein gelben, krystallinischen Niederschlag ohne jede Spur von Verharzung.

Unter all den verschiedenen Versuchsbedingungen entsteht immer nur ein einziges und immer dasselbe Mono-

[1]) In der in dies. Journ. [2] 47, 22 zum Abdruck gekommenen Mittheilung wird das Jodmethylat des Nitroisochinolins ohne jede Erwähnung seiner Provenienz wie ein längst und allgemein zugängliches Präparat aufgeführt und ausgenützt. Der Verfasser hat wohl nur aus Vergesslichkeit(?) die Angabe versäumt, dass er seine Kenntniss dieser Verbindungen allein meinem ihm damals in meinem Laboratorium geschenkten Vertrauen verdankt!?

nitroprodukt, und nach den mannigfaltigen, wiederholt zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuchen muss es als ausgeschlossen angesehen werden, dass überhaupt auf dem Wege der directen Nitrirung noch ein anderes Mononitroderivat des Isochinolins zu erhalten ist. Wendet man mehr als 1 Mol. Salpetersäure an und erhitzt auf höhere Temperatur, so entsteht ein zweites Produkt, nämlich ein Dinitroisochinolin, und dieses nämliche Dinitroderivat erhält man auch neben dem Mononitroprodukt bei Anwendung einer, auf 1 Mol. beschränkten Menge von Salpetersäure, wenn man von vorneherein schnell auf höhere Temperatur erhitzt. Natürlich tritt dann bedeutende Verharzung ein, während ein Theil des Isochinolins unnitrirt bleibt.

Mononitroisochinolin,
B-α-Nitroisochinolin:



Die hier dem Nitrorest gegebene Stellung ist noch nicht ganz vollständig nachgewiesen, sondern der von mir und Seelemann geführte Stellungsnachweis reicht nur so weit, als es die Bezeichnung B-α-Nitroisochinolin ausdrückt, insofern er noch die bestimmte Entscheidung zwischen den beiden α-Stellen am (stickstofffreien) Benzolring für die Nitrogruppe offen lässt. Unsere Ortsbestimmung besteht nämlich in dem Nachweis, dass aus dem Nitroisochinolin bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in bemerkenswerther Ausbeute mit Salpetersäure quantitativ die α-Nitrophtalsäure, Schmelzp. 220°, gebildet wird.

Was die in der vorstehenden Formel ausgedrückte Vertheilung der centralen Bindungen anbetrifft, nach welcher die volle centrale Bindung mit dem Eintritt der Nitrogruppe in eine α-Stelle des stickstofffreien Ringes in diesen aus dem Pyridinring des Isochinolines übergeht, so wird davon weiter unten noch eingehender die Rede sein. Die auf diese ausserordentlich interessante Erscheinung in geradezu zwingender Art hinweisenden Thatsachen haben

einen überraschenden Beweis für die Richtigkeit meiner wiederholt ausgesprochenen Theorie[1]) von den Bindungsbeziehungen der Chinolinbasen geliefert.

Das α-Nitroisochinolin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird dagegen von kochendem Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen. Man reinigt es daher am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, aus dem es, namentlich wenn die Lösung verdünnt, beim langsamen Erkalten in langen, dünnen, coffeïnartigen, einzeln farblos erscheinenden Nadeln krystallisirt, die sich zu einem leichten, lockeren Filz, der mindestens einen deutlich gelben Teint zeigt, zusammenpressen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig etc., auch in Schwefelkohlenstoff ist das Nitroisochinolin leicht löslich und krystallisirt aus allen diesen Lösungen meistens wieder in den langen, dünnen Nadeln, doch kann es unter Umständen auch, namentlich aus der ätherischen Lösung, in compacten, prismatischen Formen mit gelber Farbe und Glasglanz erhalten werden. — Bei vorsichtigem Erhitzen kann das reine trockne Nitroisochinolin unzersetzt sublimirt werden, es bildet auch dabei wieder feine, fast farblose Nadeln. Alle diese Präparate haben den gleichen Schmelzp. 110°.

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	62,07	61,7	62,0 %
H	3,45	3,9	4,1 „
N	16,09	16,6	16,5 „.

Das α-Nitroisochinolin besitzt die Eigenschaften einer für eine Nitroverbindung erwähnenswerth starken Base. Es löst sich nicht nur mit Leichtigkeit in der Kälte in verdünnten Mineralsäuren auf, sondern solche Lösungen in flüchtigen Säuren können auch zur Trockniss verdampft werden, ohne Dissociation zu erleiden.

Das salzsaure Nitroisochinolin: $C_9H_6(NO_2)N.HCl$, wird durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren des trocknen

[1]) Siehe namentlich dies. Journ. [2] 43, 512 u. 45, 237 ff.

Rückstandes aus wenig Wasser gewonnen. Da bei dieser Darstellung so ziemlich alle in dem rohen Nitroprodukt etwa vorhandenen Nebenprodukte und Verunreinigungen zerstört oder entfernt werden, so haben wir im Anfang, ehe wir die einfachere und bequemere Reinigsmethode der Base durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gefunden hatten, diese Ueberführung in das chlorwasserstoffsaure Salz zur Reinigung des rohen Nitroderivates benutzt.

Das salzsaure Salz ist ausgezeichnet durch ein ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen und kann leicht in schönen, mehrere Gramm schweren, prismatischen Tafeln mit abgestumpften Ecken erhalten werden, die durchsichtig und glasglänzend, gelb bis gelbroth gefärbt sind. — Diese Krystalle sind wasserfrei, fangen beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen etwa bei 190° an, sich zu färben, und schmelzen bei 245° zu einer schwarzen Masse.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,83	16,81 %.

Schwefelsaures Nitroisochinolin:

$$(C_9H_6(NO_2)N)_2 . H_2SO_4.$$

Auch dieses Salz krystallisirt in schönen, fast farblosen, tafelförmigen Krystallen, die wasserfrei sind und bei 174° unter Schwärzung schmelzen.

	Berechnet	Gefunden:
SO_4	21,52	21,73 %.

Auch das salpetersaure Salz krystallisirt sehr leicht in fast farblosen Nadeln[1]), doch erleidet es bei wiederholtem Umkrystallisiren unter intensiver Gelbfärbung Zersetzung. — Die Krystalle sind ebenfalls wasserfrei und schmelzen bei 198° unter Bräunung.

	Berechnet für $C_9H_6(NO_2)N . HNO_3$:	Gefunden:
HNO_3	26,5	26,4 %.

Das Platinchlorid-Doppelsalz:

$$(C_9H_6(NO_2)N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

[1]) Man erhält diese Krystalle auch, wenn man mit rauchender Salpetersäure allein nitrirt hat und die Reactionsmasse mit wenig Wasser verdünnt.

scheidet sich aus verdünnten Lösungen in kleinen, schweren, schwach röthlichgelben Kryställchen ab, die aus heisser Salzsäure nicht umkrystallisirt werden können; dagegen vertragen sie das Auswaschen mit Wasser, ohne dadurch dissociirt zu werden. — Sie sind wasserfrei und können ohne Zersetzung über 300° erhitzt werden; erst gegen 330° färben sie sich dunkel.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,9	25,8 %.

B-α-Nitroisochinolin-Jodmethylat:

$$C_9H_6(NO)_2N.CH_3J.$$

Entsprechend den basischen Eigenschaften des Nitroisochinolins bildet sich dieses Additionsprodukt verhältnissmässig leicht: so schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die beiden Componenten längere Zeit in einem geschlossenen Gefäss stehen bleiben; oder bei der Siedetemperatur des Aethers, wenn man ein Gemisch der Base mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Aether am Rückflusskühler 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt; am besten und schnellsten durch Erhitzen des Gemenges von Base und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 80°—100°. — Das Jodmethylat ist in warmem Wasser recht leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt, je nach den Umständen, entweder in dicken, prismatischen Säulen und Tafeln von gelber bis gelbrother Farbe, oder auch in hellgelben, büschelförmig-vereinigten, starren Nadeln. Von heissem Alkohol wird es ebenfalls ziemlich reichlich aufgenommen, ist dagegen in Aether unlöslich. Die Krystalle beider Formen sind wasserfrei und schmelzen bei 205° unter Zersetzung zu einer schwarzen Masse.

	Berechnet:	Gefunden:
J	40,1	39,9 %.

α-Nitroisochinolin-Chlormethylat:

$$C_9H_6(NO_2)N.CH_3Cl,$$

wurde zunächst aus dem Jodmethylat in der gewöhnlichen Weise durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in fast farblosen oder schwachgelb gefärbten, massiven Prismen und Tafeln, kann aber auch, be-

sonders aus Alkohol in dünnen Nadeln erhalten werden. Die Krystalle sind ebenfalls wasserfrei und schmelzen, nachdem sie sich vorher gebräunt haben, bei 225°—227°, indem sie sich unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen.

Eine ganz ausserordentlich interessante und theoretisch wichtige Erscheinung bietet das α-Nitroisochinolin bei der Zersetzung seiner Alkylate sowohl durch Alkalien, wie durch Silberoxyd, insofern es sich dabei nicht wie ein Abkömmling des Isochinolins verhält, sondern auffallende Analogie mit dem Chinolin zeigt. — Während nämlich nach den Untersuchungen von Claus und Edinger[1]) die Alkylate des Isochinolins durch Ammoniak nicht angegriffen werden, bei der Zersetzung durch Kali und Natron aber in Aether lösliche Basen ergeben, deren Salze nicht mit den entsprechenden Alkylaten identisch sind, — von Silberoxyd endlich in quaternäre, in Aether unlösliche, in ihrer wässrigen Lösung stark alkalisch reagirende Ammoniumhydroxyde verwandelt werden, deren Salze natürlich wieder die Alkylate sind, verlaufen die entsprechenden Reactionen bei dem Jodmethylat und dem Chlormethylat des α-Nitroisochinolins in durchaus anderem, man könnte fast sagen, in gegensätzlichem Sinne. Einmal nämlich zerlegt schon ganz verdünntes Ammoniak in der Kälte die verdünnten wässrigen Lösungen dieser Methylate, dann aber entsteht aus ihnen durch die Alkalien (auch Ammoniak) und durch Silberoxyd ein und dieselbe, in Aether leicht lösliche Base, deren salzsaures Salz mit dem oben beschriebenen Chlormethylat identisch ist.

Wie man sieht, sind durch die Einführung einer Nitrogruppe an die eine α-Stelle[2]) im Isochinolinkern Veränderungen für die Functionen des Stickstoffatoms hervorgerufen, die, was die Verseifungsreactionen der Alkylate anbetrifft, auf den ersten Blick sofort an die Unterschiede in den Functionen von Isochinolin- und Chinolin-Stickstoff erinnern müssen. — Nun brauche ich im Einzelnen wohl kaum

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 491.

[2]) α-Stelle im Sinn der Bezeichnungen am Naphtalinkern.

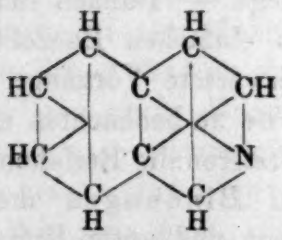
daran zu erinnern, wie ich schon früher[1]) und wiederholt bezweifelt habe, dass die durch die α- oder β-Stellung des Stickstoffs bedingte Verschiedenheit allein eine genügende Erklärung für die Unterschiede im Verhalten der Chinolin- und Isochinolin-Verbindungen abgeben könne, wie ich vielmehr neben dieser Stellung im Ringsystem den entscheidenden Einfluss für bestimmte Functionen des Stickstoffatomes der Art, in der die inneren Bindungen auf die beiden Ringsysteme des Kernes vertheilt sind, zugeschrieben habe derart, dass der stickstoffhaltige Ring im Isochinolin die volle Central-Bindung, im Chinolin dagegen die partielle Central-Bindung enthält. — Die an und für sich gewiss überraschende Erscheinung, dass — wie es hier zweifellos thatsächlich festgestellt ist — ein Isochinolinderivat scheinbar in Folge eines ganz einfachen Substitutionsvorganges den Reactionscharakter der Chinolinabkömmlinge angenommen hat, eine Erscheinung, für die, wenn man den charakteristischen Unterschied von Chinolin und Isochinolin allein in der α- oder β-Beziehung des Stickstoffatomes im Doppelringsystem sehen will, kaum eine Erklärung gefunden werden dürfte, — verliert durchaus alles Auffallende und wird im Gegentheil sofort verständlich, sobald man die von mir über die Constitution der aromatischen Kerne im Allgemeinen und speciell der Chinolinbasen entwickelten Auffassungen zu Grunde legt. — Danach führen sich gewiss manche, unseren mit dem einfachen Benzolkern gemachten Erfahrungen gegenüber unerwartete Vorgänge, die an den Derivaten mehrringiger Kerne zu beobachten sind, auf den Umstand zurück, dass in den letzteren die Beziehungen der inneren, sogenannten centralen Bindungen meist nicht symmetrischer Art sein können und unter Umständen gegenseitiger Verschiebungen und Veränderungen fähig sind, für welche der Benzolkern seiner Construction nach eine Analogie nicht bieten kann.

Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich schon früher[2]) darauf hingewiesen, wie gewisse Thatsachen zu dem Schlusse führen, dass z. B. am Naphtalinkern bestimmte Substitu-

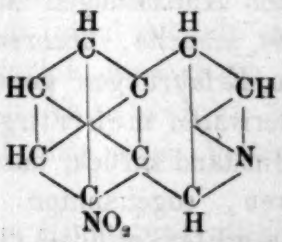
[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 45 ff.; — **43**, 511 ff. [2]) Das. **42**, 38 ff.

tionen in α-Stellung die volle Centralbindung zu suchen scheinen, während im Allgemeinen Substitutionen in β-Stellung die partielle Centralbindung begünstigen; und später haben bei verschiedenen Gelegenheiten verschiedene Beobachtungen zu der Folgerung geführt, dass, wie in dem Naphtalinkern, so auch in den Chinolinkernen durch solche Substitutionen der Wechsel von voller und partieller Centralbindung zwischen den beiden Ringen bewirkt werden kann, wobei natürlich, da es sich um den Wechsel zwischen einem stickstoffhaltigen und einem stickstofffreien Ring handelt, besonders die der Bindungsverschiebung entsprechende Aenderung in den basischen Functionen des Stickstoffatomes in Erscheinung treten muss.

Man wird zugeben müssen, dass nach dem Gesagten in Zusammenhang mit den Principien, auf welche überhaupt nach meiner Theorie die Erklärung der Chinolinreactionen basirt ist, sich für das Verhalten der α-Nitroisochinolin-Halogenmethylate beim Verseifen mit Alkalien und mit Silberoxyd eine elegantere Interpretation kaum wird denken lassen, als in der Annahme gegeben ist, dass durch die Einführung der Nitrogruppe in die α-Stellung des Isochinolin-Benzolrings zugleich die volle Centralbindung von der stickstoffhaltigen Seite auf diesen Ring übergegangen ist, entsprechend den Formeln:



Isochinolin ;



α-Nitroisochinolin ;

und dass damit das Nitroderivat des Isochinolins als Base einen Charakter angenommen hat, der in gewisser Hinsicht dem des Chinolins näher, als dem des Isochinolins steht.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 505 u. **45**, 238.

B-α-Amidoisochinolin: $C_9H_6(NH_2)N$, wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in der gewöhnlichen Weise gewonnen, doch muss dabei vorsichtig verfahren werden, da sich die Base, solange sie feucht ist, leicht roth bis braun färbt. Da die Amidoverbindung mit Wasserdampf nicht übergetrieben werden kann, verfährt man am besten so, dass man nach beendigter Reduction, die sich in 1—1½ Stunden auf dem Wasserbad vollendet, die Reactionsmasse mit Alkali übersättigt und mit Aether ausschüttelt. Die abgehobene Aetherlösung wird nach dem Trocknen mit salzsaurem Gas behandelt, wodurch sich das Chlorhydrat farblos ausscheidet. Aus diesem wird dann die freie Base durch Versetzen der mehr oder weniger concentrirten wässrigen Lösung mit der nöthigen Menge Alkali rein gewonnen. Sie scheidet sich je nachdem in farblosen Nädelchen oder bei langsamerer Ausscheidung in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die beide übereinstimmend den Schmelzp. 128° haben.

	Berechnet für $C_9H_8N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,0	74,9	74,9 %
H	5,5	5,6	5,7 „ .

Das salzsaure Amidoisochinolin: $C_9H_6(NH_2)N.HCl$, wird auch durch Auflösen der Base in concentrirter Salzsäure und Eindunsten der Lösung unter dem Exsiccator in kleinen, farblosen Nadeln erhalten; es färbt sich leicht roth. — Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 220° unter Schwärzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,6	19,8 %.

Das Platindoppelsalz fällt als schweres, orangefarbenes, krystallinisches Pulver, dessen Zusammensetzung, auch wenn es aus stark saurer Lösung ausgeschieden wird, den an anderen Amidoderivaten der Chinolinbasen gemachten Erfahrungen entsprechend, immer der Formel: $[C_9H_6(NH_2)N.HCl]_2.PtCl_4$, entspricht.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	27,9	28,0 %.

Das Platindoppelsalz ist wasserfrei und zersetzt sich bei 200°. — Weitere Derivate des α-Amidoisochinolins

haben wir bis jetzt noch nicht untersucht, doch ist Hr. Gutzeit gegenwärtig in meinem Laboratorium mit der Darstellung und dem Studium derselben beschäftigt und namentlich sollen die Halogenalkylate dieser Base, wie auch anderer Amidochinoline und ihr Verhalten bei der Verseifung zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht werden.

Vorläufig wurden die zu Gebote stehenden Mengen der Amidoverbindung verwendet zur Ueberführung in das entsprechende

B. α-Bromisochinolin: C_9H_6BrN, dessen Vergleichung mit dem durch directes Bromiren entstehenden, von Edinger und Bossung[1]) beschriebenen Bromisochinolin, welches nachgewiesener Maassen sein Bromatom im Pyridinkern, wahrscheinlich in der m-Stellung zum Stickstoff, enthält, — ein besonderes Interesse bot. — Die Umsetzung der Amidogruppe über das Diazobromid geht nach der üblichen Methode glatt vor sich, und man erhält das gebildete α-Bromisochinolin leicht rein durch Destillation des Rohproduktes mit Wasserdampf. — Es wird erhalten in Form von farblosen, dünnen aber starren, nicht biegsamen, glasglänzenden Nadeln, die sich äusserlich von dem durch directe Bromirung entstehenden Isomeren kaum unterscheiden lassen. Sie haben aber den Schmelzp. 80,5°, während das Isomere bei 40° schmilzt.

	Berechnet für C_9H_6BrN:	Gefunden:
C	51,9	51,7 %
H	2,9	3,1 „
Br	38,4	38,2 „ .

Auch die Derivate dieses Bromisochinolins sind ihren entsprechenden Isomeren äusserlich sehr ähnlich und unterscheiden sich von denselben wesentlich durch die Schmelzpunkte. Wir haben bisher zur Charakterisirung die folgenden Verbindungen dargestellt:

Salpetersaures α-Bromisochinolin: $C_9H_6BrN.HNO_3$, bildet farblose, lange Nadeln, die bei 193° schmelzen. — Das von Bossung[2]) dargestellte Isomere schmilzt bei 179°.

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 190.

[2]) Eugen Bossung, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1891. S. 11.

Durch Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure liefert das α-Bromisochinolin ein

Nitro-α-bromisochinolin: $C_9H_5Br(NO_2)N$, das in langen, farblosen Nadeln krystallisirt und bei 140° schmilzt, mit Wasserdampf nicht destillirbar. (Aus dem isomeren Bromisochinolin entstehen dagegen nach Edinger und Bossung (a. a. O. S. 197) zwei Mononitroderivate, von denen das eine bei 173°, das andere bei 158° schmilzt.)

	Berechnet für $C_9H_5BrN_2O_2$:	Gefunden:
C	42,6	42,6 %
H	2,0	2,1 „
N	11,0	11,1 „
Br	31,6	31,3 „.

B. α-Bromisochinolin-Jodmethylat: $C_9H_6BrN.CH_3J$, entsteht leicht, wenn die beiden Componenten im geschlossenen Gefäss 2 Stunden lang auf 80°—100° erhitzt werden. — Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in prachtvollen, bernsteingelben, durchsichtig-glasglänzenden grossen Säulen, die den Formen des isomeren Py. Bromisochinolin-Jodmethyl zum Verwechseln ähnlich sind. Sie sind wasserfrei und schmelzen unter Zersetzung bei 274° (das Isomere schmilzt bei 233°).

	Berechnet für $C_9H_6BrN.CH_3J$:	Gefunden:
J	36,3	36,1 %.

Von ganz besonderem Interesse muss es nun erscheinen, dass dieses Jodmethylat in seinen Reactionen mit Alkalien und mit Silberoxyd im absoluten Gegensatz zum Jodmethylat seiner Muttersubstanz, des α-Nitroisochinolins, wieder vollkommen den Charakter eines Isochinolinderivates zur Geltung bringt und sich ganz genau wie unsubstituirtes Isochinolin-Jodmethylat verhält. Mit Silberoxyd nämlich ergiebt es unter den üblichen Versuchsbedingungen[1]) eine in Wasser lösliche, in Aether unlösliche, stark alkalisch reagirende Base, welche mit Säuren wieder die ursprünglichen Alkylate liefert. Diese Alkylate werden, wie das Jodmethylat, in ihren wässrigen

[1]) Bei Einwirkung von Silberoxyd im Ueberschuss entstehen leicht in Aether lösliche Oxydationsprodukte.

Lösungen von verdünntem Ammoniak nicht zersetzt, geben aber auf Zusatz von ganz verdünnter Kali- oder Natronlauge fast momentan eine farblose Trübung, die beim Schütteln mit Aether verschwindet. Und in dem Aether befindet sich nun eine neue Base, welche dieser Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Säure leicht entzogen wird und beim Eindampfen der salzsauren Lösung ein salzsaures Salz hinterlässt, welches mit dem durch Umsetzung mittelst Chlorsilber aus dem Jodmethylat erhaltenen α-Bromisochinolin-Chlormethylat nicht identisch ist, dessen wässrige Lösung auch mit ganz verdünntem Ammoniak sofort dieselbe farblose Base wieder ausscheidet. Lässt man diese Ausscheidung im Reagensgefäss an der Luft stehen, so verwandelt sie sich (und ebenso verhält sich die aus dem Jodmethylat durch fixe Alkalien bewirkte Ausscheidung) allmählich in schneeweisse Krystalle, in denen ein Oxydationsprodukt derselben Art vorzuliegen scheint, wie es bereits von Bossung[1]) auch als aus dem Jodmethylat des Py.Bromisochinolins bei der gleichen Reaction entstehend erwähnt worden ist.

Ist mit den im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen in ausserordentlich instructiver Weise nachgewiesen, wie wesentlich der Unterschied in der Wirkung einer Nitrogruppe von dem Einfluss eines an derselben Stelle stehenden andersartigen Substituenten auf die basischen Reactionsfunctionen des Chinolinstickstoffs sein kann, so eröffnet sich damit die Aussicht auf eine neue Richtung der Untersuchungen und ausser den aus dem Gesagten sich direct ergebenden Versuchsreihen beabsichtige ich zunächst die Alkylate von amidirten, dann aber auch von neben der Amidogruppe noch andere Substituenten enthaltenden Chinolin- und Isochinolin-Abkömmlingen in Untersuchung zu ziehen. — Das Studium des aus dem α-Nitroisochinolin sich ableitenden α-Oxyisochinolin, welches Hr. Gutzeit bereits in Angriff genommen hat, bietet noch in anderer Richtung, nämlich im Vergleich mit den früher beschriebenen β-Oxyisochinolinen[2]) ein besonderes Interesse.

---

[1]) Inaug.-Dissertation, Freiburg i. B. 1891, S. 42.
[2]) Dies. Journ. [2] **45**, 241.

Was den Stellungsnachweis der Nitrogruppe im α-Nitroisochinolin anbetrifft, so ist der bereits oben hervorgehobenen Thatsache, dass beim vorsichtigen Oxydiren mit Kaliumpermanganat α-Nitrophtalsäure in einer Ausbeute erhalten wird, welche über die Constitution des α-Nitroisochinolins keinen Zweifel lässt, — hinzuzufügen, dass ich in Gemeinschaft mit Seelemann neuerdings noch eine andere Oxydationsmethode festgestellt habe, welche quantitativ die Ueberführung des Nitroisochinolins in α-Nitrophtalsäure gestattet.

Es ist die Claus'sche Methode der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 im geschlossenen Rohr bei 180°—200°, welche zuerst Giwartovski im hiesigen Laboratorium zur Oxydation gewisser Chinolinderivate angewendet und zur quantitativen Ueberführung derselben in Pyridin-α-β-dicarbonsäure geeignet gefunden hat. — Ich werde auch auf diese Versuche nächstens eingehender zurückkommen.

Von dem, wie oben erwähnt, unter bestimmten Umständen als Nebenprodukt bei der Nitrirung auftretenden

Dinitroisochinolin sei vorläufig hier kurz das Folgende erwähnt. Dasselbe unterscheidet sich von dem Mononitroderivat durch seine Unlöslichkeit in heissem Wasser; es ist ausserdem auch in Alkohol nur schwer löslich und wird nur aus kochendem Eisessig in kleinen, gelblichen, glänzenden Krystallen erhalten, die bei 238,5° schmelzen.

	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)_2N$:	Gefunden: 1.	2.
C	49,3	49,5	49,2 %
H	2,3	2,8	2,6 „
N	19,2	19,5	19,2 „.

Einfache Salze lassen sich von dieser Dinitroverbindung, die sich nur in Säuren von bestimmter Concentration löst, nicht darstellen, dagegen fällt das Platindoppelsalz in kleinen, schweren, röthlichen Krystallen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure aus, erleidet aber beim Versuch, die Krystalle mit Wasser auszuwaschen, sofort Dissociation.

Das Platindoppelsalz ist wasserfrei und hat die folgende Zusammensetzung:

$$[C_9H_5(NO_2)_2N \,.\, HCl]_2 \,.\, PtCl_4.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,2	23,1 %.

Dinitroisochinolin-Jodmethylat:

$$C_9H_5(NO_2)_2N \,.\, CH_3J.$$

Zur Vereinigung der beiden Componenten ist es nöthig, sie im geschlossenen Rohr 12—14 Stunden lang auf 130°—140° zu erhitzen. Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in dicken, prismatischen Krystallen von dunkelgranatrother Farbe.

	Berechnet:	Gefunden:
J	35,14	35,00 %.

Im Verhalten gegen Basen stimmt dieses Jodmethylat mit den Alkylaten des α-Nitroisochinolins durchaus überein: die Erscheinungen sind zum Verwechseln ähnlich. Verdünntes Ammoniak wie concentrirte Kalilauge und Silberoxyd geben, indem die verdünnte gelbgefärbte wässrige Lösung eine tief dunkel braunrothe Farbe annimmt, dieselbe in Aether lösliche Base, deren Salze wieder mit den Alkylaten identisch sind: eine Base, die mit den meisten entsprechenden Verbindungen die ausserordentlich grosse Oxydirbarkeit theilt.

Auch die Untersuchung der Dinitroverbindungen wird fortgesetzt.

Freiburg i. B., 31. Januar 1893.

CXVIII. Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone;

von

Ad. Claus.

In dem ersten Heft der diesjährigen Berichte (**26**, 18) hat B. Overton eine ausführliche Untersuchung über isomere Hydrazinderivate einiger asymmetrischer aromatischer Ketone mitgetheilt, als deren wesentlichstes und interessantestes Resultat der Nachweis geführt wird, dass diese isomeren Hydrazone, wie sie aus den Ketonchloriden namentlich[1]) gewonnen werden, in ihren chemischen Reactionen absolut keinen Unterschied zeigen, sich demnach als physikalische Isomere des nämlichen chemischen Individuums kennzeichnen.

Mit dem, was die Stereochemiker als *stereochemische Isomerie* bezeichnen, hat daher diese Isomerie der Ketonhydrazide, soweit dieselben bis jetzt bekannt sind, absolut gar Nichts zu thun. — Und wenn dennoch Hantzsch in einer dem experimentellen Ergebniss von B. Overton's Untersuchungen vorausgeschickten Note[2]) versucht hat, dieses Ergebniss im Sinn seiner Oximauffassung zu verwerthen und zu Gunsten seiner sogen. Theorie einer Stickstoff-Stereochemie auszubeuten, so liegt darin entweder das Resultat einer unklaren Gedankenassociation vor, oder es handelt sich um einen Versuch, durch Hineinziehen ganz anderer Gesichtspunkte und durch Verschiebung der eigentlichen Streitfrage der Discussion über die Stickstoff-Stereochemie eine andere Wendung zu geben. Während ich in Betreff dieser Alternative wirklich nicht sicher bin, nach welcher Seite hin ich den Standpunkt Hantzsch's abschätzen soll, tritt für die von V. Meyer der Hantzsch'schen Note gewidmete Nachschrift[3])

[1]) Nach den Angaben Overton's können die als β-Formen bezeichneten Isomeren übrigens auch aus den α-Modificationen beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid und Ammoniak entstehen; sie sind also auch mit Vermeidung der intermediären Darstellung der Chloride durch Hydrazinirung der Ketone selbst wenigstens indirect zu erhalten.

[2]) Ber. **26**, 9. [3]) Das. S. 16 u. 17.

die Qualificirung in letzterem Sinn, nämlich im Sinn einer verdeckten Abschwenkung aus der früher eingenommenen Position, unverkennbar vor Augen. Fast genau vor einem Jahr wurde auf die erste Mittheilung, in welcher Hantzsch und Kraft stereochemisch-isomere Ketonhydrazide[1]) erwähnt haben, von K. Auwers und V. Meyer[2]) auf das schärfste entgegnet: „um von stereoisomeren oder räumlich isomeren Verbindungen zu reden, sei zuerst nachzuweisen,“

„dass wirklich eine chemische, nicht physikalische Isomerie vorliege“,

und aus weiteren Aeusserungen derselben Autoren — z. B. in der zuletzt citirten Abhandlung S. 4228 — geht deutlich hervor, dass sie als derartigen Beweis für eine chemische Isomerie mindestens den Nachweis verlangen,

„dass die Isomerie der Körper in ihren Derivaten erhalten bleibt“,

dass die Isomeren also wenigstens bei einzelnen Reactionen verschiedene Produkte liefern. Und nun?! — Nachdem jetzt durch die Untersuchung Overton's definitiv festgestellt ist, dass sich für die isomeren Formen der untersuchten Hydrazone auch nicht ein einziger chemischer Unterschied auffinden lässt, dass also der Nachweis einer chemischen Isomerie für diese Verbindungen nicht geliefert werden kann, — jetzt beeilt sich V. Meyer, in seinem und Auwers' Namen zu erklären:

„dass sie ihre Auffassung der Oxime auch auf die analogen Hydrazone und deren Abkömmlinge übertragen.“

Entweder verlangen V. Meyer und Auwers hiernach also zur Annahme einer chemischen Isomerie heute nicht mehr den Nachweis einer bestimmten, wenn auch beschränkten, chemischen Verschiedenheit der Isomeren, — oder sie verzichten heute für den Begriff der stereochemischen Isomerie überhaupt auf das Vorhandensein von chemischer Isomerie.

Denn wenn auch V. Meyer vor Abfassung seiner Nachschrift nur das Manuskript der Notiz von Hantzsch und

[1]) Ber. 24, 3511. [2]) Das. S. 4226.

nicht die ausführliche Abhandlung Overton's vorgelegen hat, und wenn auch zugegeben werden muss, dass es gewiss nicht leicht (wenn überhaupt möglich?) ist, sich aus den von Hantzsch S. 10 gemachten allgemeinen Angaben eine klare Vorstellung von den Isomerieerscheinungen der Ketonhydrazide zu verschaffen, — so kann doch selbst dem der Sache ferner Stehenden auch beim flüchtigen Durchlesen dieser Notiz jedenfalls so viel nicht entgehen, dass die Aehnlichkeiten, welche Hantzsch für die gegenseitige Beziehung einerseits der isomeren Hydrazone, andererseits der isomeren Oxime zu einander herauszufinden sich bemüht, durchaus nur physikalische Eigenschaften betreffen, dass er dagegen für die chemischen Beziehungen, durch welche die isomeren Oxime sich als chemisch-isomer kennzeichnen, irgend eine Analogie bei den isomeren Hydrazonen nicht hat entdecken können; so dass selbst in dem von Hantzsch in letzterer Beziehung gemachten Zugeständniss:

„Insbesondere verhalten sie (die isomeren Hydrazone) sich chemisch fast (!) völlig gleichartig . . .“

noch die Beschränkung „fast“ der Berechtigung entbehrt.

Dass nach den gegenwärtig bekannten Thatsachen die Isomerie der Hydrazone als Stereoisomerie aufgefasst werden kann, ist auch meine Meinung und stimmt durchaus mit meiner von jeher in dieser Frage vertretenen theoretischen Ansicht überein, nach welcher überhaupt für jede Isomerie, mit welcher nicht Unterschiede in den chemischen Eigenschaften der Isomeren verknüpft sind, eine derartige, auf der sterischen Verschiedenheit in der lokalen Anordnung der chemisch-gleichgebundenen Bestandtheile beruhende, Interpretation a priori möglich erscheint. Den neuestens zwischen V. Meyer und Hantzsch wieder frisch entfachten Streit über die Art, in der die stereometrischen Verhältnisse des Stickstoffatomes speciell zu interpretiren seien, erachte ich in chemischer Beziehung vor der Hand von recht untergeordneter Bedeutung; vielleicht kann daraus indirect in dem Sinn ein Nutzen erwachsen, dass dem einen oder anderen der Streitenden der Wechsel seiner Ansicht in einer wichtigeren Frage unter dieser Flagge erleichtert wird.

Natürlich ist mit diesen Betrachtungen, wie ich das schon früher ausgeführt habe, die Idee einer

„stereochemischen Isomerie“

ausgeschlossen, und es ist gewiss als ein erfreuliches Zeichen zu begrüssen, dass diese, den Widerspruch in sich selbst tragende Bezeichnung von ihren eigenen Erfindern in ihren neuesten Veröffentlichungen[1]), es möchte fast scheinen geflissentlich vermieden, jedenfalls keinmal gebraucht worden ist.

Ob Hantzsch meinen nun wiederholt dargelegten und speciell gegen ihn geltend gemachten Standpunkt in der Frage: „was Stereoisomerie, was Structurisomerie?“ wirklich noch immer nicht verstanden hat, oder ob er ihn nicht verstehen will, — kann mich jetzt kaum mehr interessiren. Eins von beiden muss zweifellos angenommen werden, sonst wäre es unmöglich, dass Hantzsch verschiedene Behauptungen aufgestellt hätte, von denen im Folgenden zwei einer kurzen Beleuchtung gewürdigt werden sollen.

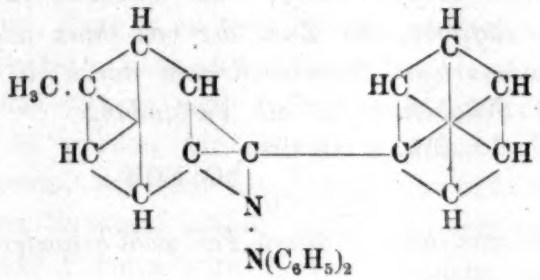
S. 11 leitet Hantzsch aus der von Overton nachgewiesenen Thatsache, dass auch mit dem asymmetrischen Diphenylhydrazin aus den asymmetrischen Ketochloriden isomere Hydrazone erhalten werden können, den Schluss ab, dass damit die — übrigens von Niemandem in Zweifel gezogene — Structuridentität der isomeren Hydrazone bewiesen sei, denn er stellt den Satz auf:

„Die zwei diphenylirten Hydrazone können nur eine und dieselbe Structurformel besitzen“!

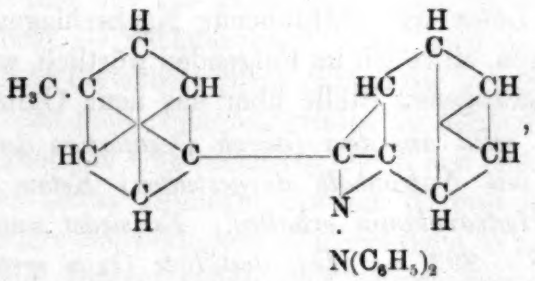
Da bis jetzt die isomeren Diphenylhydrazone nur von aromatischen asymmetrischen Ketonen dargestellt sind, so ist diese Behauptung Hantzsch's theoretisch durchaus unrichtig, denn unter der ja gerade von Hantzsch vertretenen Voraussetzung, dass sich der Hydrazidstickstoff analog dem Oximstickstoff verhalte, würde nach der von mir entwickelten Auffassung anzunehmen sein, dass auch der mit dem Ketonkohlenstoff doppelt verbundene Hydrazonstickstoff diese doppelte Bindung mit anderen doppelten, oder mit inneren Bindungen benachbart stehender Benzolkerne in

[1]) Ber. 26, 9—35.

Bindungswechsel setzen könnte, so dass sich ganz analog den für die entsprechenden Oxime gegebenen Structurbildern z. B. für das Diphenylhydrazon des p-Tolylphenylketons, je nachdem der Bindungsaustausch mit dem Tolyl- oder mit dem Phenyl-Rest eintritt, die beiden folgenden Structurformeln:



und:



als theoretisch möglich ableiten würden. — Soweit die Thatsache, dass man bis jetzt chemisch-isomere Hydrazone als Derivate desselben Ketones noch nicht hat erhalten können, zu schliessen gestattet, scheint in der That der Hydrazonstickstoff die Fähigkeit zu derartigen Bindungswechseln nicht mit dem Oximstickstoff zu theilen, — und damit hängt es vielleicht zusammen, dass die Hydrazone verhältnissmässig so leicht wieder in Ketone und Hydrazine, resp. Derivate der letzteren, umgesetzt werden. Allein mag es sich damit verhalten, wie immer es will: Jedenfalls ist die Behauptung von Hantzsch:

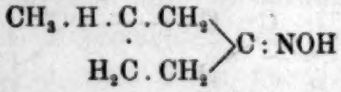
> „es könne nur eine Structurformel für die isomeren diphenylirten Hydrazone geben"

durch das Gesagte in genügender Weise gekennzeichnet und widerlegt.

Noch unüberlegter ist eine andere Aeusserung Hantzsch's, die wohl als eine solche, von der sich ihr Verfasser grossen

Erfolg versprochen hat, unzweifelhaft an meine Adresse gerichtet sein soll; S. 15 heisst es wörtlich:

Bei dieser Gelegenheit werde auch auf die Bedeutung des von Semmler[1]) *in zwei Isomeren erhaltenen Oxims des Methylketopentamethylens hingewiesen. Die Anhänger einer structurverschiedenen Auffassung(!) der isomeren Oxime erhalten dadurch die Aufgabe, die Zahl der von ihnen angenommenen sehr verschiedenartigen Structurformeln durch die Aufstellung zweier neuer Schablonen für die Verbindung*



zu vermehren, was ihnen in diesem Fall wohl besonders Schwierigkeiten bereiten dürfte."

Um dem Leser das zeitraubende Nachschlagen der Literatur zu ersparen, citire ich im Folgenden wörtlich, was Semmler an der angezogenen Stelle über das neue Oxim sagt:

„*Das Oxim wird aus dem (durch Destillation der β-Methyladipinsäure mit Natronkalk dargestellten) Keton in üblicher Weise mit Hydroxylamin erhalten. Es siedet unter 12 Mm. Druck bei 98°—99°.* — „*Das destillirte Oxim erstarrt in der Vorlage zu Krystallen, welche um 60° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther lassen sich daraus zwei isomere Oxime gewinnen, von denen das zuerst krystallisirende bei 81,5° schmilzt. Das sich später ausscheidende niedriger schmelzende Oxim hat noch nicht völlig rein erhalten werden können. Beide Oxime sind optisch activ; das höherschmelzende dreht um 10° nach rechts.*

Das ist wörtlich Alles, was von diesem Keton und seinen Isomerieverhältnissen bekannt ist, und wenn Hantzsch den Anhängern einer structurverschiedenen Auffassung(!) der isomeren Oxime darauf hin die Aufgabe vindicirt, aus diesen Daten(!) ihre Structurformeln abzuleiten, — so lässt das tief blicken, macht aber auch gar manches klar, was bisher unbegreiflich erscheinen musste. — Wenn Hantzsch so wenig factische Kenntniss als erforderlich zur Bildung einer wissenschaftlichen Ansicht voraussetzt, dann kann die wunderbare Oberflächlichkeit, mit der er über die Ansichten Anderer

[1]) Ber 25, 3518.

orientirt, oder vielmehr nicht orientirt ist, nicht mehr überraschen, und so wird es denn auch in unserem hier besprochenen Fall kaum auffallen können, wenn er in uns, die er so geistreich die „Anhänger einer structurverschiedenen Auffassung“ nennt, Chemiker sieht, für deren Aufgabe er es hält, für jedes neue Oxim, sobald nur die Vermuthung ausgesprochen wird, dass es in zwei Formen auftreten könne, sofort „zwei neue Schablonen“ aufzustellen.

Was das Oxim des β-Methylketopentamethylens anbetrifft, so werden wir es nach gewohnter Weise in aller Ruhe abwarten, wie sich die Isomerieverhältnisse dieser interessanten Substanz näher aufklären werden. Wird dann für die beiden Formen wirklich chemische Isomerie — für deren Annahme vor der Hand aber auch nicht der geringste Grund vorliegt — nachgewiesen, dann wird es Zeit sein, an eine Erklärung derselben durch Ableitung von Structurformeln auf Grund des factischen Materiales zu denken, dann werden aber wohl auch die Unterschiede, die in den chemischen Eigenschaften der beiden isomeren Formen festgestellt sein werden, ohne besondere Schwierigkeit den richtigen Weg anzeigen, auf welchem die Interpretation der Structurverschiedenheit zu suchen ist. — Vorher aber, ehe derartige experimentelle Unterlagen vorhanden sind, auf die von Hantzsch provocirte Diskussion über die Constitution dieses Oxims einzugehen, kann mir nicht in den Sinn kommen: denn damit wäre der Weg betreten, welcher zu den sogenannten Theorien von der Qualität der Hantzsch'schen Stickstoff-Stereochemie führt.

Was übrigens diese zuletzt genannte Theorie anbetrifft, so glaube ich, dass sie den Höhepunkt eines Erfolgs längst überschritten hat, und da, wie mir scheint, auch die Gefahr, welche sie mit ihrer verlockenden Form zeitweise unzweifelhaft der gesunden Entwicklung unserer Wissenschaft bringen konnte, gegenwärtig im Wesentlichen abgewendet sein dürfte, so kann ich mich zu meiner Freude der Pflicht, auch den weiteren, in dieser Richtung uns für die Zukunft etwa noch bevorstehenden Bestrebungen Hantzsch's in gleicher Weise, wie bisher, entgegentreten zu müssen, für überhoben erachten.

Freiburg i. B., Ende Januar 1893.

Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonsäuren;

von

J. W. Brühl.

I. Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure);

von

R. Braunschweig.

Zur Prüfung der Frage, ob andere asymmetrische Bicarbonsäuren analoge Isomerieerscheinungen bei ihren Estern aufweisen wie die Camphersäure, wurde zunächst, ihrer verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit wegen, die Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure ausgewählt. Es war allerdings von vornherein zu erwarten, dass hier die Untersuchung mit erheblich grösseren Schwierigkeiten verbunden sein würde. Denn erstens ist die Asymmetrie der beiden Carboxylgruppen bei der Methylbernsteinsäure eine dem Grade nach geringere als bei der Camphersäure, welche wahrscheinlich als Methylisopropyläthylenbernsteinsäure aufzufassen ist. Demnach müssen auch die Unterschiede in dem chemischen und physikalischen Verhalten der beiden Carboxylgruppen bei der Methylbernsteinsäure weniger hervorspringen. Ferner ist diese eine sehr viel stärkere Säure als die Camphersäure, und es konnte daher nicht zweifelhaft sein, dass die Ester der Methylbernsteinsäure weniger beständig sein würden, was voraussichtlich die Feststellung der Isomerieerscheinungen erschweren musste. Endlich zeigte es sich, dass die bei 112° schmelzende Methylbernsteinsäure nicht wie die Camphersäure, vom Schmelzp. 187°, krystallisirbare, sondern dass sie nur flüssige Ester mit den Anfangsgliedern der Alkohole liefert. Auch das optische Rotationsvermögen, welches bei den Derivaten der Camphersäure als werthvolles diagnostisches Hülfsmittel Dienste leistete, ist bei der Methylbernsteinsäure nicht anwendbar gewesen. Denn obwohl diese aus der Weinsäure — durch trockne Destillation — dargestellt wird, so ist sie doch optisch inactiv und wie zu erwarten war, ergab sich auch bei allen ihren aus inactiven Alkoholen erhaltenen Estern Inactivität.

Thatsächlich haben denn auch diese vielfachen experimentellen Hindernisse das gesteckte Ziel bisher nicht voll-

kommen erreichen lassen, indessen sind manche Erfahrungen gesammelt worden, deren Mittheilung Interesse bieten dürfte, und welche auch den Weg andeuten, der voraussichtlich in Zukunft zum Ziele führen wird.

1. Brenzweinsaures Dimethyl, $C_5H_6O_4(CH_3)_2$.

Wird eine Auflösung von Brenzweinsäure in überschüssigem absoluten Methylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und stehen lassen, so bildet sich ein Gemenge von saurem Methyl- und von neutralem Dimethylester. Versetzt man das Produkt mit Salzwasser, so fällt ein Oel aus, das in Ligroïn aufgenommen und so von etwa noch unangegriffener Brenzweinsäure, die in Wasser leicht, in Ligroïn kaum löslich ist, getrennt werden kann. Das Ligroin reagirt stark sauer. Schüttelt man dasselbe mit alkalisch gemachter Salzlösung, so wird der saure Ester ausgezogen, derselbe zersetzt sich jedoch in der alkalischen Lösung so rasch, dass er aus dieser in nennenswerther Menge nicht wieder gewonnen werden kann.

Der von dem sauren Ester befreite Ligroïnauszug hinterlässt beim Verdunsten des Ligroïns den neutralen Dimethylester, welcher am zweckmässigsten im Vacuum fractionirt wird.

Anstatt das Produkt der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Brenzweinsäurelösung in Salzwasser zu giessen, kann man auch den überschüssigen Alkohol und den Chlorwasserstoff im Vacuum bei ca. 50° (höhere Temperatur ist wegen der Flüchtigkeit des Dimethylesters zu vermeiden) unter Einleitung eines lebhaften Luftstromes abdunsten und den Rückstand der fractionirten Destillation im Vacuum unterwerfen. Man erhält auf diese Weise neben dem Dimethylester eine beträchtliche Menge höher siedenden, syrupösen, stark sauer reagirenden, farblosen Oeles, welches vermuthlich zum grössten Theile aus dem sauren ortho-Methylester (siehe weiter unten) besteht. Die Reingewinnung des letzteren Körpers aus diesem Produkte ist aber vorläufig nicht versucht worden, da eine Trennung von gleichzeitig anwesendem allo-Ester (durch partielle Verseifung des Dimethylesters gebildet) und von etwaigem Brenzweinsäureanhydrid (welches beim Destilliren der noch unangegriffene Brenzweinsäure enthaltenden Roh-

produktes entstanden sein konnte) grössere Mengen als zur Verfügung waren, erfordert hätte.

Die Esterificirung der Brenzweinsäure erfolgt auch leicht beim Erhitzen der alkoholischen Lösung derselben mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure oder mit Chlorzink am Rückflusskühler, doch bieten diese Verfahrungsweisen keine Vortheile. Es scheint hier ebenfalls hauptsächlich der neutrale Ester gebildet zu werden.

Der neutrale Brenzweinsäure-Dimethylester stellt eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von schwachem und angenehmem Geruche dar. Dieselbe destillirt unter 22 Mm. Druck bei 101°, auch unter gewöhnlichem Luftdruck geht sie vollständig constant und unzersetzt über. Unter 759 Mm. wurde der Siedepunkt zu 197°, F. i. D., beobachtet. In Wasser ist der Ester reichlich löslich und kann durch sofortigen Zusatz von Chlornatrium oder Chlorkalium wieder ausgeschieden werden. Gegen eine gesättigte Salzlösung ist der Ester beständig, durch Wasser wird er jedoch allmählich verseift.

Analyse:

0,2732 Grm. Substanz gaben 0,5248 Grm. CO_2 u. 0,1868 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	52,50	52,38 %
H	7,50	7,61 „ .

Die spectrometrische Untersuchung lieferte folgende Resultate:

Dichte:		Brechungsindices n bei 19,6°:				
d_4^{20} [1])	$d_4^{19,6}$	Li	H_α [2])	Na	Tl	H_γ [3])
1,0688	1,0692	1,41793	1,41841	1,42042	1,42261	1,42939

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2359	0,2369	0,0054	37,74	37,90	0,87
Berechnet für $C_7H_{12}O^<_2O''_2$:			37,76	38,06	0,90

[1]) Das spec. Gew. wurde bei der vorliegenden Verbindung nur bei derjenigen Temperatur direct bestimmt, bei welcher die Brechungsindices gemessen wurden, also hier bei 19,6°. Die Dichte bei 20° wurde im vorliegenden Falle, wie in allen folgenden, unter der Annahme interpolirt, dass die Aenderung für 1° 0,001 beträgt, eine Annahme, die sich durch zahlreiche Versuche als für nur einige Grade umfassende Temperaturintervalle vollkommen zulässig erwies, um die Dichte auf vier Decimalen genau festzustellen.

[2]) Interpolirt nach Cauchy aus n_{Li} und n_{Na}.

[3]) Extrapolirt, mit Hülfe des für H_γ bei dem nächst folgenden brenz-

Man ersieht aus vorstehenden Zahlen, dass die durch die Verbrennung ermittelte Zusammensetzung des vorliegenden Körpers sowohl durch die Werthe für die Molekularrefraction, $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$, als auch durch die beobachtete Molekulardispersion, $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$, aufs schärfste bestätigt wird. Die spectrometrische Analyse leistet demnach dasselbe wie die Elementaranalyse und kann sehr bequem zu denselben Zwecken benutzt werden, wofür die vorliegende Arbeit zahlreiche Beispiele bringen wird.

2. Brenzweinsaures Diäthyl, $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$.

Dieser Ester ist der einzige bisher bekannte der Brenzweinsäure und wurde zuerst von Malaguti[1]), dann auch von W. H. Perkin jun.[2]) dargestellt. Er kann nach einem der vorhin für den Dimethylester beschriebenen Verfahren leicht gewonnen werden. Es wird auch in diesem Falle stets saurer (ortho)-Aethylester gebildet, dessen Reindarstellung auf diesem Wege jedoch (aus vorstehend angegebenen Gründen) nicht vortheilhaft ist.

Der Diäthylester bildet ein farbloses, leicht flüssiges Oel von angenehmem aber schwachem Geruch. Gegen Salzlösungen verhält er sich ähnlich wie der Dimethylester, ist aber gegen Wasser, in dem er sich ziemlich reichlich löst, beständiger. Unter 33 Mm. Druck siedet er bei 125°, unter 759 Mm. geht er ebenfalls unzersetzt über und zeigt den constanten Siedep. 218°, F. i. D. Nach Malaguti soll er bei derselben Temperatur unter Zersetzung sieden, nach Perkin bei 217,5°—218,5°. Die Reinheit des vorliegenden Präparates wurde lediglich durch die spectrometrische Analyse festgestellt, welche ergab:

Dichte:	Brechungsindices n bei 19,1°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
1,0114	1,41532	1,41734	1,41782	1,41984
$d_4^{19,1}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1,0123	1,42216	1,42499	1,42914	1,43162

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2488	0,2499	0,0048	46,78	46,98	1,11
Berechnet für $C_9H_{18}O^<_2O''_2$:			46,90	47,27	1,12

weinsauren Diäthyl direct gemessenen Werthes (vergl. J. W. Brühl, Ber. **24**, 3721 (1891).

[1]) Malaguti, Ann. Chem. **25**, 274. (1838.)

[2]) W. H. Perkin jun., Chem. Soc. **45**, 516. (1884.)

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Constanten und den von der Rechnung verlangten ist, wie man sieht, eine vorzügliche.

3. Brenzweinsaures ortho-Methyl, $C_5H_7O_4(CH_3)$.

Die bei der Camphersäure beschriebenen Methoden zur Darstellung der reinen Orthoester[1]) haben sich auch bei der Brenzweinsäure bewährt, nur erfolgt die Bildung dieser sauren Ester hier noch leichter, wegen der leichteren Verseifbarkeit des Anhydrids der Brenzweinsäure.

Der letztere Körper wird am besten gewonnen durch Erhitzen der Brenzweinsäure im Oelbade auf 210°—220°, unter Einleitung eines langsamen Luft- oder Kohlensäurestromes. Wenn kein Wasser mehr abdestillirt, lässt man erkalten, wobei der Retortenrückstand eine lichtgelbe Flüssigkeit bildet, die nicht mehr erstarren darf. Das in einen Siedekolben übergegossene Produkt wird am zweckmässigsten im Vacuum fractionirt. Unter 25 Mm. Druck siedet das Anhydrid bei 138°, unter 757 Mm. bei 240°—240,5°, F. i. D. Es ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, ohne Geruch. Durch Destillation der Brenzweinsäure im Vacuum lässt sich das Anhydrid nicht gut darstellen, da hierbei ein grosser Theil der Säure ohne Wasserabspaltung überdestillirt.

Während zur Gewinnung der sauren Orthoester der Camphersäure das Anhydrid derselben mit dem betreffenden Alkohol unter Druck erhitzt werden muss, genügt bei der Brenzweinsäure mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler. Von der so behandelten Mischung des Brenzweinsäureanhydrids mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht absoluten Methylalkohols wird der überschüssige Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand, ein schwach gelbliches Oel, im Vacuum fractionirt. Man erhält ein farbloses Liquidum von der Consistenz der englischen Schwefelsäure, welche stark sauer reagirt und unter 20 Mm. Druck bei 153° — 153,5° destillirt. Dieser saure Methylester der Brenzweinsäure, welcher nach der Analogie mit der Camphersäure als der Orthoester zu bezeichnen wäre, ist in Wasser leicht löslich

[1]) Ber. 26, Heft 3. (1893.)

und aussalzbar. Nach einigem Stehen in wässriger Lösung ist er jedoch nicht mehr abzuscheiden, indem vollständige Verseifung zu Methylalkohol und Brenzweinsäure, welche ausgeäthert und durch den Schmelzpunkt von 112° identificirt werden kann, statt findet. Mit gesättigter Salzlösung kann indessen der Ester längere Zeit geschüttelt und Tage lang über derselben stehend aufbewahrt werden. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,2638 Grm. Substanz gaben 0,4764 Grm. CO_2 u. 0,1636 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	49,32	49,24 %
H	6,85	6,89 „

welche die Reinheit des Körpers erweisen. Dieses Resultat wurde durch die spectrometrische Analyse bestätigt; diese ergab:

Dichte:	Brechungsindices n bei 20,7°:			
d^{20}_4	K	Li	H_α	Na
1,1443	1,42751	1,42968	1,43006	1,43230
$d^{20,7}_4$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1,1436	1,43470	1,43764	1,44195	1,44471

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2259	0,2269	0,0044	32,98	33,13	0,80
Berechnet für $C_6H_{10}O'O{<}O''_2$:			33,04	33,29	0,80

Der nämliche Körper kann auch, entsprechend den Orthoestern der Camphersäure, unter intermediärer Bildung des Natriumsalzes dargestellt werden.

Brenzweinsäureanhydrid, in absolutem Holzgeist gelöst, wird allmählich mit der 1 Atom Metall entsprechenden Menge Natrium unter Kühlung versetzt, oder auch das Natrium, zuvor in Methylalkohol gelöst, langsam hinzugegeben. Die Mischung trübt sich nach und nach und setzt, rascher beim Erwärmen, eine reichliche Menge weissen, gelatinösen Niederschlages — das Natriumsalz des sauren Esters — ab. Die Reaction ist eine explosionsartige, falls eine concentrirte Natriummethylatlösung auf ein Mal zu dem reinen Anhydrid hinzugesetzt wird. Durch Kochen mit der berechneten Menge Ameisensäure, oder durch Behandlung mit der entsprechenden Quantität methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure, wird das Natriumsalz zerlegt, von dem krystallinischen Niederschlage abfiltrirt, im Vacuum der Alkohol abgedunstet und

fractionirt. Man erhält auf diesem Wege ein farbloses, zähflüssiges, geruchloses Oel, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem wie vorher dargestellten Orthomethylester übereinstimmt, so dass die Identität beider mit Rücksicht auf die Erfahrungen bei der Camphersäure wohl als wahrscheinlich bezeichnet werden kann. Der Siedepunkt wurde unter demselben Druck von 20 Mm. wie bei dem vorigen Präparate zu 153°—154° gefunden.

4. Brenzweinsaures ortho-Aethyl, $C_5H_7O_4(C_2H_5)$.

Dieser saure Ester, isomer mit dem neutralen Dimethylester, entsteht auf dieselbe Weise und mit gleicher Leichtigkeit wie der saure ortho-Methylester.

Direct aus Anhydrid und Aethylalkohol dargestellt, bildet er ein dem o-Methylester ähnliches, farb- und geruchloses, viscoses Oel, welches sich auch gegen Wasser und Salzlösung analog verhält und unter 22 Mm. Druck bei 160°—161° siedet. Die Elementaranalyse ergab:

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,4078 Grm. CO_2 u. 0,1472 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	52,50	52,40 %
H	7,50	7,68 „ .

welches Resultat durch die spectrometrische Analyse Bestätigung fand:

Dichte:		Brechungsindices n bei 20,2°:				
d_4^{20}	$d_4^{20,2}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1]
1,0984	1,0982	1,42861	1,42899	1,43121	1,43354	1,44066
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
0,2347	0,2358	0,0056	37,56	37,73	0,89	
Berechnet für $C_7H_{12}O'O^{\alpha}O''_2$:			37,61	37,90	0,91	

Während die Dichte des vorliegenden Körpers von derjenigen des Dimethylesters schon in der zweiten Decimale um 3 Einheiten abweicht und auch die Brechungsindices in der-

[1]) Extrapolirt, mit Hülfe des beobachteten Werthes für H_γ beim ortho-Methylester. Für H_α wurde der Brechungsindex hier, wie in allen folgenden Fällen, wo mit dem Pulfrich'schen Totalreflectometer gearbeitet wurde und nur 5 Brechungsindices angegeben sind, darunter die für Li-, Na- und Tl-Licht direct beobachteten, aus den Messungen für Li und Na nach Cauchy interpolirt.

selben Stelle Unterschiede zeigen, unterscheidet sich das specifische Brechungsvermögen

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$$

der beiden Isomeren nur um eine Einheit der dritten Decimalstelle und das specifische Dispersionsvermögen $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ nur um 0,0002, welche Differenzen noch durchaus innerhalb der zulässigen Versuchsfehler liegen. Es wird hierdurch die von Brühl aufgefundene Thatsache, dass stellungsisomere Verbindungen in der Regel annähernd gleiche Molekularrefraction und Molekulardispersion besitzen, aufs neue bestätigt, und zwar an zwei Körpern verschiedener chemischer Function, von denen der eine ein neutraler Ester, der andere eine Säure ist.

Das Natriumsalz des sauren Aethylesters bildet sich wie dasjenige des sauren Methylesters schon in der Kälte, beim Eintragen von Natrium oder Natriumäthylat in eine weingeistige Lösung von Brenzweinsäureanhydrid. Die freie Estersäure wird dann in der beschriebenen Weise aus dem Natriumsalz abgeschieden. Die so erhaltene Substanz unterscheidet sich in nichts von dem direct gewonnenen ortho-Aethylester. Der Siedepunkt wurde unter 20 Mm. Druck bei 158°—159° gefunden, während er sich für den auf directem Wege dargestellten Ester unter 22 Mm. Druck bei 160°—161° ergeben hatte. Unter Berücksichtigung der Druckdifferenz von 2 Mm., welcher bei so niederer Pression ein Siedepunktsunterschied von ungefähr 2° entspricht, sind die beobachteten Siedepunkte der beiden Präparate als identisch zu betrachten.

5. Versuche zur Darstellung von Alloestern.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, die den Orthoestern der Brenzweinsäure isomeren Alloverbindungen auf directem Wege zu gewinnen, alle dahin zielenden Versuche sind aber bisher erfolglos geblieben. Daher wurde auf die bei der Camphersäure angewendete indirecte Methode: partielle Verseifung der Neutralester, zurückgegriffen. Aber auch dieses Verfahren führt hier nicht so leicht zum Ziele und es sind damit zum Theil unerwartete Resultate erhalten worden.

12 Grm. brenzweinsaures Dimethyl wurden mit etwa dem

gleichen Volumen absoluten Aethylalkohols verdünnt, einige Tropfen alkoholische Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und die einem Atom K genau entsprechende Menge einer ca. 15procent., absolut wasserfreien, weingeistigen Kalilösung aus einer Bürette tropfenweise unter Kühlung zufliessen lassen. Die Lösung bleibt zunächst klar und tief purpurroth gefärbt. Nach ca. 2 Stunden ist unter allmählicher Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages die Phenolphtaleïnfärbung ganz verschwunden, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Trockenes rothes Lackmuspapier wird jedoch durch die Flüssigkeit tief blau gefärbt. Nach einiger Zeit verschwindet aber an der Luft durch Feuchtigkeitsanziehung die blaue Farbe und auf Zusatz eines Tropfens Wasser wird das gebläute Papier sofort wieder roth. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte wohl darin zu suchen sein, dass das in Alkohol gelöste alkylbrenzweinsaure Kalium gegen Phenolphtaleïn neutral, gegen Lackmus aber alkalisch reagirt. Auf Zusatz von Wasser wird das Estersalz verseift und es entsteht saures brenzweinsaures Kalium, welches auf Lackmus als Säure reagirt.

In dem von der alkoholischen Flüssigkeit abfiltrirten krystallirten Salze ergaben zwei Kaliumbestimmungen Zahlen, welche weder auf neutrales brenzweinsaures, noch auf ein alkylbrenzweinsaures Kaliumsalz stimmten, sondern auf ein Gemenge solcher schliessen liessen. Wenn wirklich ein Theil des neutralen Esters vollkommen zu Neutralsalz verseift worden sein sollte, so musste in der Flüssigkeit noch unveränderter Neutralester vorhanden sein. Dies ergab sich auch in der That. Nachdem der Alkohol im Vacuumexsiccator abgedunstet war, wurde der feste Rückstand mit Ligroin ausgezogen. Nach dem Verjagen desselben hinterblieb ein neutral reagirendes, ätherisch riechendes Oel. ca. 2 Grm., von dem annähernden Siedepunkte des brenzweinsauren Dimethyls.

Die mit Ligroin extrahirte Salzmasse wurde gewogen und unter der Annahme, dass brenzweinsaures Methyl-Kalium, $C_5H_6O_4(CH_3)K$, vorlag, die berechnete Menge absolut äthylalkoholischer Salzsäure (1 Mol. HCl) hinzugefügt. Unter starker Erwärmung schied sich Chlorkalium ab. Nach Zusatz von Aether wurde abfiltrirt, der Alkohol und Aether im Vacuum abgeblasen und zwei Mal im Vacuum fractionirt. Es wurden

auf diese Weise ca. 8 Grm. eines sehr zähflüssigen, farblosen Oeles erhalten, welches unter 15 Mm. Druck zwischen 152° und 157° überging. Das stark sauer reagierende Oel sank in Wasser unter und löste sich darin allmählich. Mit Chlorkalium war es leicht aussalzbar. In diesem durch partielle Verseifung des Dimethylesters gewonnenen Produkte wurde der gesuchte Allomethylester, $C_5H_6\begin{matrix}OH\ (o.)\\OCH_3\ (al.)\end{matrix}$ vermuthet. Die spectrometrische Analyse ergab jedoch sofort, dass der erwartete Körper nicht vorlag. Es wurden nämlich folgende Resultate erhalten:

Dichte:		Brechungsindices n bei 19,3°:				
d_4^{20}	$d_4^{19,3}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1])
1,1068	1,1075	1,42903	1,42943	1,43176	1,43417	1,44159
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
0,2330	0,2341	0,0057	34,01	34,17	0,84	
Berechnet für $C_6H_{10}O'O<O''_2$:			33,04	33,29	0,80	

Die beobachteten Refractionswerthe sind beträchtlich höher als die für ein saures brenzweinsaures Methyl von der Rechnung verlangten. Hieraus ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit, dass eine Verbindung von höherem Molekulargewicht vorliegt. In der That, vergleicht man die ohne Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung (Molekulargewicht) sich direct ergebenden Constanten

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R},$$

und die specifische Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$, für die vorliegende Substanz mit den entsprechenden Daten, die beim ortho-Aethylester der Brenzweinsäure ermittelt wurden:

	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
Für die hier vorliegende Verbindung	0,2330	0,2341	0,0057
Für brenzweinsaures o-Aethyl . . .	0,2347	0,2358	0,0056

so zeigt sich eine sehr nahe Uebereinstimmung.

Auch die Siedepunkte, Dichte, Brechungsindices sind, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, annähernd gleich:

[1]) Extrapolirt, mit Hülfe des beobachteten Brechungsindex für H_γ bei brenzweinsaurem o-Methyl

	Siedep.	Dichte d^{20}_4	Temp. t^0	Brechungsindices n bei t^0 Li	Na	Tl
Vorliegende Substanz	152°—157° (15 Mm.)	1,1068	19,3	1,42903	1,43176	1,43417
Brenzweins. o-Aethyl	160°—161° (22 Mm.)	1,0984	20,2	1,42861	1,43121	1,43354

Nimmt man nun an, dass hier thatsächlich ein Aethylester der Brenzweinsäure von der Formel $C_5H_7O_4(C_2H_5)$ und dem Molekulargewicht P = 160 vorliege und nicht, wie vorher angenommen wurde, ein Methylester $C_5H_7O_4(CH_3)$ mit dem Molekulargewicht P = 146, so ergiebt sich aus den directen Beobachtungsdaten

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$$

durch Multiplication mit dem Molekulargewicht 160 die Molekularfraction

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$$

und die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ für die vorliegende Substanz wie folgt:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Beobachtet	37,28	37,45	0,91
Berechnet für $C_7H_{12}O'O<O''$:	37,61	37,90	0,91

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den von der Rechnung verlangten Constanten ist also hier in allen Fällen eine viel bessere als vorher und die vorkommende Abweichung überschreitet nirgends die zulässigen Versuchsfehler. Die spectrometrische Analyse führt daher zu dem Resultate, dass hier im wesentlichen der saure Aethylester vorliegt, welchem von dem erwarteten Methylester nur geringe und analytisch nicht sicher nachweisbare Mengen beigemischt sein können. Die nachträglich ausgeführte Verbrennung bestätigte dieses Ergebniss.

0,3076 Grm. Substanz lieferten 0,5891 Grm. CO_2 u. 0,2102 Grm. H_2O.

	Berechnet für: $C_5H_7O_4(C_2H_5)$	$C_5H_7O_4(CH_3)$	Gefunden:
C	52,50	49,32	52,23 %
H	7,50	6,85	7,59 „ .

Bei der Einwirkung von ziemlich verdünntem äthylalkoholischem Kali auf eine äthylalkoholische Lösung von brenz-

weinsaurem Dimethyl tritt also selbst in der Kälte zum Theil vollständige Verseifung zu brenzweinsaurem Dikalium ein, ein entsprechender Theil des Dimethylesters bleibt unverändert, der Hauptantheil wird aber halbseitig verseift und zwar im wesentlichen derart, dass zugleich das Methyl durch den im grossen Ueberschuss vorhandenen Aethylalkohol verdrängt und schliesslich als Hauptprodukt brenzweinsaures Aethyl-Kalium, $C_5H_6O_4(C_2H_5)K$, resultirt. Aus den herausgeworfenen beiden Methylgruppen wird vermuthlich Methylalkohol, vielleicht auch Methyläther gebildet.

Aehnliche Beobachtungen sind schon früher von anderen Forschern gemacht worden, namentlich von Salomon[1]) und später eingehender noch von Röse[2]) und von Lossen[3]).

Salomon beobachtete unter anderem, dass, wenn neutrales oxalsaures Aethyl in methylalkoholischer Lösung mit Kaliummethylat versetzt wird, methyloxalsaures Kalium, $C_2O_4(CH_3)K$, entsteht. Lossen zeigte dann weiter, dass diese Reaction bei den Oxalsäureestern der Fettreihe eine allgemeine ist; das Alkyl des Oxalsäureesters wird bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses eines anderen Alkohols stets durch das Alkyl dieses letzteren verdrängt. Oxalsaures Methyl giebt z. B. mit propylalkoholischer Lösung von Kaliumpropylat propyloxalsaures Kalium, oxalsaures Propyl mit äthylalkoholischer Lösung von Kaliumäthylat giebt äthyloxalsaures Kalium u. s. w. Einen ähnlichen Austausch der Alkyle hat Röse bei der Einwirkung von Alkohol auf Kohlensäureester und von Alkoholen und Alkoholaten auf Chlorkohlensäureester beobachtet.

Diese Arbeiten zeigen deutlich die Schwierigkeiten, welche dem experimentellen Nachweis der Verschiedenheit der Carboxylgruppen in gewissen asymmetrischen Polycarbonsäuren entgegenstehen können und sind in vollkommener Uebereinstimmung mit den hier schon beschriebenen und den weiter unten geschilderten Versuchen.

Nach den Ergebnissen bei der Verseifung des brenzweinsauren Dimethyls mit äthylalkoholischem Kali war zu erwarten, dass bei Anwendung von Diäthylester reiner Monäthyl-

[1]) F. Salomon, Ber. 8, 1506. (1875.)
[2]) B. Röse, Ann. Chem. 205, 227. (1880.) [3]) Das. 262, 196. (1890.)

ester zu erhalten sein wird. Dies ist denn auch in der That der Fall.

14 Grm. brenzweinsaures Diäthyl wurden in äthylalkoholischer Lösung unter den vorher erwähnten Vorsichtsmassregeln mit genau 1 Mol. äthylalkoholischem Kali behandelt. Der Niederschlag, wieder ein Gemenge von hauptsächlich brenzweinsaurem mit etwas alkylbrenzweinsaurem Kali, wurde abgeschieden, aus dem Filtrat der auch in diesem Falle unverändert gebliebene Dialkylester wie vorher entfernt, alsdann mit 1 Mol. äthylalkoholischer Salzsäure versetzt und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Der schliesslich im Vacuum fractionirte saure Ester, ein dickes, farbloses, geruchloses Oel, schwerer als Wasser, darin allmählich sich lösend und aussalzbar, ging unter 24 Mm. Druck zwischen 157°—162° über. Zu einer engeren Begrenzung des Siedepunktes reichte die vorhandene Quantität, ca. 6—7 Grm., nicht aus. Die Verbrennung lieferte folgende, auf saures brenzweinsaures Aethyl stimmende Zahlen:

0,2363 Grm. Substanz gaben 0,4541 Grm. CO_2 u. 0,1640 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	52,50	52,41 %
H	7,50	7,71 „

welches Resultat durch die spectrometrische Analyse auf's schärfste bestätigt wurde:

Dichte:	Brechungsindices n bei 20,0°:				
d_4^{20}	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1])
1,0933	1,42833	1,42874	1,43101	1,43342	1,44077

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2357	0,2368	0,0057	37,71	37,89	0,92
Berechnet für $C_7H_{12}O'O<O''_2$:			37,61	37,90	0,91

Vergleicht man die vorstehenden Zahlen mit den folgenden:

Dichte:	Brechungsindices n bei 20,2°:				
d_4^{20}	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
1,0984	1,42861	1,42899	1,43121	1,43354	1,44066

welche für den aus dem Anhydrid der Brenzweinsäure dargestellten ortho-Aethylester vom Siedepunkte 160° — 161° bei 22 Mm. Druck gefunden wurden, so ergiebt sich eine so nahe

[1]) Extrapolirt, mittelst des beim o-Methylester gemessenen Werthes für H_γ.

Uebereinstimmung aller Constanten, dass man auf Grund dieses Befundes an eine Identität beider Körper, also der Ortho- und der hier erwarteten isomeren Alloverbindung, glauben könnte. Wir haben indessen schon bei der Camphersäure gezeigt, dass die Gleichheit dieser physikalischen Kriterien nicht hinreicht, um die hier in Frage kommende feine Isomerie zu negiren. Das camphersaure o-Methyl-al.-Aethyl ergiebt ebenfalls in allen oben erwähnten Merkmalen eine fast vollkommene Uebereinstimmung mit dem camphersauren o-Aethyl-al.-Methyl und dennoch sind diese beiden Ester nicht ident, sondern isomer, was durch das verschiedene Rotationsvermögen und die verschiedenen Verseifungsproducte mit voller Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte. Bei den methylirten und äthylirten Estern der Brenzweinsäure ist leider wegen ihrer optischen Inactivität und aus anderen, gleich zu besprechenden Gründen keines dieser Verfahren zur experimentellen Feststellung der Ungleichartigkeit der beiden Carboxyle anwendbar.

6. Versuche zur Darstellung gemischter Ester.

Lossen hat es nicht gelingen wollen, gemischte Ester der Brenzweinsäure zu erhalten, da schon die Reindarstellung der alkylbrenzweinsauren Salze missglückte.[1]) Nachdem nun die Methoden zur Gewinnung der freien Alkylbrenzweinsäuren, wie oben beschrieben, ausgearbeitet waren, musste auch die Darstellung gemischter Ester zu ermöglichen sein. Die betreffenden Versuche sind denn auch in der That nicht erfolglos gewesen. Dennoch ist es bisher nicht gelungen, das gesteckte Ziel vollkommen zu erreichen, indem sich auch hier wieder complicirende Erscheinungen ergeben, die sich indessen nach den jetzt gemachten Erfahrungen wohl in Zukunft werden vermeiden lassen.

10 Grm. aus Brenzweinsäureanhydrid und Aethylalkohol dargestellten o-Aethylesters wurden mit der einem Atom Metall entsprechenden Menge Natrium, gelöst in der eben zureichenden Quantität absoluten Holzgeist, allmählich versetzt und etwas über 1 Mol. Jodmethyl zugefügt. Die Mischung wurde im Glasrohr ca. 14 Stunden auf 120°—130° erhitzt. Beim Oeffnen

[1]) W. Lossen, a. a. O. S. 207.

des Rohres strömte ziemlich viel eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases (vielleicht Dimethyläther?) aus. Nach Abdunstung des Methylalkohols wurde vom Jodnatrium filtrirt und im Vacuum fractionirt. Es resultirte eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche unter 20 Mm. Druck bei 101°—102° überging. Unter Luftdruck (754,1 Mm.) zeigte die Substanz keinen ganz constanten Siedepunkt, der Hauptantheil ging zwischen 198°—199° über. Die Verbrennung lieferte:

1. 0,2333 Grm. Substanz gaben 0,4724 Grm. CO_2 u. 0,1719 Grm. H_2O.
2. 0,2426 Grm. Substanz gaben 0,4910 Grm. CO_2 u. 0,1786 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_6O_4(C_2H_5)(CH_3)$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,17	55,22	55,19 %
H	8,05	8,19	8,17 „.

Die spectrometrische Analyse ergab:

Dichte:		Brechungsindices n bei 21,9°:				
d_4^{20}	$d_4^{21,9}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1]
1,0410	1,0391	1,41712	1,41747	1,41952	1,42191	1,42885
		Mol.-Gew.				
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	P	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2422	0,2433	0,0058	174	42,15	42,33	1,01
		Berechnet für $C_8H_{14}O^{\cdot}{}_2O''{}_2$:		42,33	42,66	1,01

Sowohl die Verbrennungen als auch die optischen Messungen führen demnach zu dem übereinstimmenden Resultate, dass hier ein gemischter, Aethyl-Methylester vorliegt.

Zur Controlle wurde der Versuch mit 8 Grm. saurem Aethylester, welcher aus Anhydrid und Natrium in äthylalkoholischer Lösung dargestellt und ebenfalls als ortho-Verbindung angesprochen worden war, wiederholt. Dieser saure Ester wurde in der genau gleichen Weise, wie oben beschrieben, in holzgeistiger Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl behandelt und schliesslich ein Neutralester gewonnen, welcher in allen Eigenschaften mit dem zuerst dargestellten nahe übereinstimmte. Siedepunkt unter 19 Mm. Druck bei 102°—102,5°, unter 754,1 Mm. Druck, wie oben ebenfalls nicht constant, Hauptantheil zwischen 199° bis 200° übergehend.

---

[1] Extrapolirt mittelst der Beobachtungsdaten bei dem neutralen Aethylester.

Spectrometrische Analyse:

Dichte:		Brechungsindices n bei 21,9°:				
d_4^{20}	$d_4^{21,9}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1])
1,0304	1,0285	1,41712	1,41748	1,41959	1,42196	1,42897

			Mol.-Gew.			
$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	P	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2447	0,2458	0,0059	174	42,59	42,77	1,02
		Berechnet für $C_8H_{14}O{<}_2O''_2$:		42,33	42,66	1,01

Auch bei diesem Präparate stimmen die auf das Molekulargewicht 174 [für $C_5H_8O_4(C_2H_5)(CH_3)$] bezogenen Refractions- und Dispersionsbeobachtungen mit den von der Theorie erforderten Werthen gut überein. Im vorliegenden Falle ergab die Beobachtung etwas zu grosse, im vorigen ein wenig zu kleine Zahlen, die Abweichungen überschreiten aber nirgends die Fehlergrenze.

Nach den practisch als absolut ident zu betrachtenden fünf Brechungsexponenten der beiden Präparate ist es auffallend, dass die specifischen Gewichte nicht unerheblich, bereits um eine Einheit der zweiten Decimale, differiren. Eine zuverlässige Erklärung ist hierfür nicht anzugeben, doch liegt hier möglicher Weise die Andeutung vor, dass die beiden Präparate nicht absolut homogen sind, obwohl dies wieder durch den fast identischen Siedepunkt nicht gestützt werden kann und auch die Elementaranalyse dafür keinen Anhalt liefert. Bei dem zweiten Präparate ergab nämlich die Verbrennung:

0,2665 Grm. Substanz gaben 0,5374 Grm. CO_2 u. 0,1974 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_4(C_2H_5)(CH_3)$:	Gefunden:
C	55,17	54,99 %
H	8,05	8,12 „

also eine vorzügliche Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung. Bei dem ersten Präparate war allerdings der Kohlenstoffgehalt um eine Spur, 0,02 und 0,05, zu hoch gefunden worden.

Zur Entscheidung wurde die Substanz zum dritten Male und unter anderen Verhältnissen bereitet.

22 Grm. Brenzweinsäureanhydrid, gelöst in absolutem Aethylalkohol zu gleichen Raumtheilen, wurden allmählich mit einer äthylalkoholischen Auflösung von 1 At. Na vermischt,

[1]) Wie der vorherige Brechungsindex für H_γ extrapolirt.

wobei ein starker Niederschlag entstand. Nach ca. 20stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde etwas über 1 Mol. Jodmethyl zugefügt und ca. 24 Stunden auf 100° in Bomben erhitzt. Beim Oeffnen war wieder brennbares Gas vorhanden. Der Röhreninhalt wurde in schwach alkalisch gemachte Kochsalzlösung gegossen, geschüttelt und auf Zusatz von Ligroin das Oelige abgeschieden. Nachdem gelöstes Jod durch Schütteln mit Quecksilber entfernt und das Ligroin im Wasserbade abgeblasen war, wurde im Vacuum fractionirt. Als Hauptmenge wurden ca. 15 Ccm. unter 10,5 Mm. Druck bei 100,5°—101° siedenden Neutralesters erhalten. Weitere ca. 10 Ccm. gingen zwischen 101°—108° über, während als Nachlauf ca. 3 Ccm. eines dicklichen, sauer reagirenden Oeles, welches zwischen 108°—155° überdestillirte, aufgesammelt wurden. Die unter 10,5 Mm. Druck bei 100,5°—101° siedende Hauptfraction ging unter 15 Mm. Druck zwischen 105°—106° über, während unter einem Drucke von 753,3 Mm. auch in diesem Falle kein ganz constanter Siedepunkt zu beobachten war; der grösste Theil destillirte zwischen 205°—206°.

Wie man sieht, liegen die Siedepunkte dieses letzten Präparates nur einige Grade höher als die der beiden vorhergehenden, während alle übrigen physikalischen Constanten mit denjenigen der vorigen Präparate und namentlich mit den Constanten des zweiten sehr nahe übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	Dichte:		Temp.	Brechungsindices n bei $t°$:				
	d_4^{20}	d_4^t	$t°$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
I.	1,0410	1,0391	21,9	1,41712	1,41747	1,41952	1,42191	1,42885
II.	1,0304	1,0285	21,9	1,41712	1,41748	1,41959	1,42196	1,42897
III.	1,0323	1,0310	21,3	1,41702	1,41749	1,41947	1,42193	1,42904[1])

Für das Präparat III ergeben sich aus vorstehenden Beobachtungsdaten die specifischen und molekularen spectrometrischen Constanten:

					Mol.-Gew.		
	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	P	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
III.	0,2442	0,2452	0,0059	174	42,48	42,66	1,02
	Berechnet für $C_8H_{14}O<_2O'_2$:				42,33	42,66	1,01

[1]) Extrapolirt mittelst der Brechungsindices für neutrales brenzweinsaures Aethyl.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,3052 Grm. Substanz lieferten 0,6132 Grm. CO_2 u. 0,2238 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_6O_4(C_2H_5)(CH_3)$:	Gefunden:
C	55,17	54,79 %
H	8,05	8,14 „ .

Die nach allen drei Methoden dargestellten Präparate erwiesen sich sonach auf Grund der spectrometrischen Analyse und in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Elementaranalyse wenn nicht von ganz gleicher, so doch jedenfalls von sehr nahe gleicher Zusammensetzung, welche derjenigen eines Aethyl-Methylesters der Brenzweinsäure entspricht.

Es könnte allerdings nicht gerade als ganz unmöglich erscheinen, dass hier keine einheitlichen Körper vorlagen, sondern Gemenge von Dimethylester und Diäthylester[1]), von zufällig in allen drei Fällen gleichem und auf die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$ stimmenden Mischungsverhältniss. Indessen dürfte ein solcher Zufall hier um so weniger glaubhaft sein, wenn man sich die verschiedene Darstellungsweise der Präparate vergegenwärtigt.

I. wurde dargestellt aus saurem Aethylester (gewonnen aus Anhydrid + Aethylalkohol) mittelst Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung.

II. wurde dargestellt aus saurem Aethylester (gewonnen aus Anhydrid + Natriumäthylat) in derselben Weise.

III. wurde dargestellt aus fertig gebildetem brenzweinsaurem Aethyl-Natrium, $C_5H_6O_4(C_2H_5)Na$, in äthylalkoholischer Lösung mittelst Jodmethyl.

I und II sind daher in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Methylalkohol, III in Gegenwart eines eben solchen Ueberschusses von Aethylalkohol gebildet worden. Wenn daher auf diesen Wegen überhaupt einfache Ester in nennenswerthen Mengen entstehen, so musste in den Fällen I und II vorzugsweise Dimethylester, in III aber Diäthylester erhalten werden. Solche Unterschiede in der Zusammensetzung

[1]) Röse (a. a. O.) beobachtete nämlich, dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Alkohole oder Alkoholate unter gewissen Umständen anstatt des erwarteten gemischten, einfache Ester gebildet werden. Aus chlorkohlensaurem Propyl- und Methylalkohol oder Natriummethylat entsteht z. B. ein Gemenge von Dimethyl- und von Dipropylkohlensäureester.

der Produkte wären aber sowohl durch die Verbrennung als namentlich auch durch die spectrometrische Analyse leicht nachzuweisen gewesen, was aus dem Folgenden deutlich zu ersehen sein wird. Da ein derartiger Anhalt hier nicht vorliegt, so ist kein Grund, daran zu zweifeln, dass auf den angegebenen Wegen als Hauptprodukt in der That der gesuchte o-Aethyl-a-Methylester der Brenzweinsäure gebildet wird, welchem andere Neutralester nicht in erheblicher Quantität beigemengt sein können.

Um so überraschender waren nun die Resultate, welche bei den Versuchen zur Gewinnung des isomeren o-Methyl-a-Aethylesters erhalten wurden.

10 Grm. o-Methylester aus Brenzweinsäureanhydrid und Methylalkohol wurden mit dem gleichen Volumen absoluten Weingeistes gemischt und mit einer einem Atom Metall genau entsprechenden Menge einer weingeistigen Auflösung von Natriumäthylat versetzt, etwas über 1 Mol. Bromäthyl hinzugefügt und in der Bombe auf ca. 100° erhitzt. Es zeigte sich kein Druck. Aus dem Produkte wurde der gebildete Neutralester auf trockenem Wege, wie vorstehend, abgeschieden. Der resultirende Neutralester, im äusseren Ansehen von dem vorher beschriebenen nicht zu unterscheiden, siedete unter 22 Mm. Druck bei 113°, unter 754,1 Mm. Druck grösstentheils, doch nicht vollkommen constant, bei 215°. Die spectrometrische Untersuchung ergab:

Dichte:		Brechungsindices n bei 21,7°:				
d_4^{20}	$d_4^{21,7}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1])
1,0038	1,0021	1,41601	1,41646	1,41851	1,42091	1,42785
		Mol.-Gew.				
$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	P	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2507	0,2517	0,0059	174	43,61	43,80	1,03
		Berechnet für $C_8H_{14}O<_2O''_2$:		42,33	42,66	1,01

Wie man sieht, findet unter der Annahme, dass hier ein Methyläthylester vom Molekulargewicht 174 vorliegt, eine Uebereinstimmung zwischen den von der Beobachtung gelieferten und den von der Rechnung geforderten molekularen Constanten durchaus nicht statt. Das Experiment ergiebt für

[1]) Extrapolirt, nach den Beobachtungen für neutrales brenzweinsaures Aethyl.

die Molekularrefractionen viel zu grosse Werthe und dies führt zu der Vermuthung, dass hier ein Körper von höherem Molekulargewicht vorliegt, nämlich Diäthylester anstatt Methyläthylester. Diese Vermuthung wird zur Gewissheit durch den Vergleich der directen Beobachtungsdaten der beiden Substanzen. In der folgenden Zusammenstellung enthält die erste Horizontalspalte die Constanten des Diäthylesters, die zweite diejenigen des vorliegenden vermeintlichen Methyläthylesters:

Dichte:		Temp.	Brechungsindices n bei t^0:			Spec. Refraction u. Dispers.		
d_4^{20}	d_4^t	t^0	Li	Na	Tl	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
1,0114	1,0123	19,1	1,41734	1,41984	1,42216	0,2488	0,2499	0,0059
1,0038	1,0021	21,7	1,41601	1,41851	1,42091	0,2507	0,2517	0,0059

Sämmtliche Constanten zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung und auch die Siedepunkte unter Luftdruck, 218° resp. 215°, weichen nicht mehr von einander ab, als dies bei auf verschiedenen Wegen dargestellten und nicht absolut gleich reinen Präparaten vorkommen kann. Für das letztere ergeben sich unter der Annahme, dass das Molekulargewicht, entsprechend der Zusammensetzung eines Diäthylesters, 188 ist, folgende Molekularconstanten:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
	47,12	47,33	1,13
Berechnet für $C_9H_{16}O{<}_2O''_2$:	46,90	47,27	1,12.

Die Uebereinstimmung zwischen diesen aus den Beobachtungen abgeleiteten und den für brenzweinsaures Diäthyl von der Rechnung verlangten Werthen ist eine so nahe, dass in dem vermeintlichen Methyläthylester ohne Zweifel, wenn nicht vollkommen, so doch nahezu reiner Diäthylester vorliegt. Dies wurde denn auch durch die nachträglich ausgeführte Elementaranalyse bestätigt:

0,2650 Grm. Substanz lieferten 0,5570 Grm. CO_2 u. 0,2076 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$:	$C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$:	
C	57,44	55,17	57,32 %
H	8,51	8,05	8,71 „ .

Zur Controlle wurde der Versuch der Darstellung von Methyläthylester aus saurem Methylester auf genau dieselbe Weise wiederholt, nur dass anstatt aus Anhydrid und Methylalkohol bereiteter aus Anhydrid und Natriummethylat erhal-

tener saurer Methylester angewandt wurde. Der resultirende Neutralester, welcher also wieder in äthylalkoholischer Lösung aus $C_5H_6O_4(CH_3)Na$ und Bromäthyl erhalten worden war, siedete unter 20 Mm. Druck bei 110°—111°, unter 754,1 Mm. Druck zum grössten Theil bei 215°, so dass also die Siedepunkte beider Präparate als ident zu betrachten sind. Ebenso ergaben sich die specifischen Gewichte, die Brechungsindices und die Refractions- und Dispersionsconstanten als angenähert gleich. Aus den beobachteten Daten:

Dichte:		Brechungsindices n bei 21,7°:				
d_4^{20}	$d_4^{21,7}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ [1])
0,9977	0,9960	1,41593	1,41642	1,41846	1,42077	1,42771
$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$				
0,2522	0,2533	0,0059.				

ergiebt sich unter Zugrundelegung der Molekularformel:

$$C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$$

eine noch schlechtere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, als bei dem vorigen Präparate, nämlich:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Beobachtet	43,88	44,07	1,03
Berechnet für $C_8H_{14}O^{\prime}_2O^{\prime\prime}_2$:	42,33	42,66	1,01

während unter Annahme der Zusammensetzung $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ wieder eine genügende Uebereinstimmung zwischen Experiment und Theorie stattfindet:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Beobachtet	47,41	47,61	1,12
Berechnet für $C_9H_{16}O^{\prime}_2O^{\prime\prime}_2$:	46,90	47,27	1,12.

Die Verbrennung ergab denn auch in der That dasselbe Resultat:

0,2016 Grm. Substanz lieferten 0,4241 Grm. CO_2 u. 0,1576 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$:	$C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$:	
C	57,44	55,17	57,37 %
H	8,51	8,05	8,68 „ .

Aus beiden Versuchen geht also in gleicher Weise hervor, dass bei Einwirkung von brenzweinsaurem o-Methylnatrium, $C_5H_6O_4(CH_3)Na$, auf Bromäthyl in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Aethylalkohol nicht nur das Natrium durch

[1]) Extrapolirt mittelst der Beobachtungen für neutralen Diäthylester.

Aethyl ersetzt, sondern gleichzeitig das Methyl durch Aethyl verdrängt wird.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie die Reaction in methylalkoholischer Lösung verlaufen würde. Insofern die Haftfestigkeit der Alkyle in den Estern im Allgemeinen um so grösser ist, je complexer das Alkyl, war hier zu erwarten, dass die durch die Reaction eingeführte Gruppe C_2H_5 durch den überschüssigen Methylalkohol um so weniger verdrängt werden würde, als das Aethyl in die Allostelle, somit in die weniger labile Carboxylgruppe einrückt. Die Hoffnung, das gesuchte Isomere $C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$ auf diesem Wege zu erhalten, schien also eine wohl begründete. Der Versuch hat aber auch in diesem Falle das Unerwartete ergeben.

20 Grm. Brenzweinsäureanhydrid, gelöst in gleichem Volum absoluten Holzgeistes, wurden allmählich mit der einem Atom Metall entsprechenden Menge einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung versetzt und ca. 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Es war ein weisser Niederschlag entstanden, jedoch geringer, als bei Einwirkung von Natriumäthylat auf äthylalkoholische Lösung von Brenzweinsäureanhydrid. Nach Zusatz eines Ueberschusses von Bromäthyl wurde ca. 24 Stunden im Bombenofen auf gegen 100° erhitzt. Beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar. Das Reactionsprodukt wurde mit alkalischer Kochsalzlösung geschüttelt und dann in der vorher geschilderten Weise der gebildete Neutralester abgeschieden. Bei der Vacuumdestillation wurden als Hauptfraction ca. 15 Ccm. eines Neutralesters erhalten, welcher unter 21 Mm. Druck zwischen 105,5°—106° überging, fernere ca. 5 Ccm. gingen zwischen 106°—107° und der Rest, ca. 3 Ccm., bis 109° über. Die sämmtlichen Destillate reagirten neutral.

Die zwischen 105,5°—106° (21 Mm. Druck) übergegangene Hauptmenge destillirte bei nochmaliger Fractionirung unter 15 Mm. Druck bei 99,5°—100°. Unter Luftdruck, 753,3 Mm., war auch hier wieder der Siedepunkt kein ganz constanter, der grösste Theil destillirte zwischen 198°—199°.

Dass die hier vorliegende Substanz vollkommen verschieden ist von den Präparaten, welche aus denselben Reagentien, aber in äthylalkoholischer Lösung, erhalten wurden, ergiebt sich schon aus den um ca. 17° abweichenden Siedepunkten unter

Luftdruck, nämlich 198°—199° resp. 215°. Während die beiden ersten Präparate (I und II) wie im Siedepunkte, so auch in der Dichte und in den Brechungsindices nahe Uebereinstimmung zeigen, ist bei dem letzteren (III) die Abweichung, namentlich in Bezug auf die Dichte, eine ganz frappante. Die hier gefundenen Zahlen seien der Uebersichtlichkeit halber mit den entsprechenden der vorigen Präparate zusammengestellt:

	Dichte:		Temp.	Brechungsindices n bei t^0:				
	d_4^{20}	d_4^t	t^0	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
I.	1,0038	1,0021	21,7	1,41601	1,41646	1,41851	1,42091	1,42785
II.	0,9977	0,9960	21,7	1,41593	1,41642	1,41846	1,42077	1,42771
III.	1,0602	1,0589	21,3	1,41707	1,41754	1,41952	1,42186	1,42880[1])

Die Discrepanz zwischen sämmtlichen Constanten des letzteren Präparates und den Constanten der beiden vorigen ist ungefähr 10 Mal so gross als die Abweichungen, welche die beiden ersten Präparate untereinander zeigen.

Aus der für das letztere Produkt ermittelten Dichte und den zugehörigen Brechungsindices ergeben sich nachstehende specifische und unter Annahme, dass Methyläthylester (Mol.-Gew. $P = 174$) vorliege, folgende molekulare Refractions- und Dispersionswerthe:

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0,2377	0,2387	0,0057	41,37	41,54	0,97
Berechnet für $C_8H_{14}O'_2O''_2$:			42,33	42,66	1,01.

Man sieht, dass die beobachteten Molekularconstanten viel kleiner sind, als die für einen Methyläthylester:

$$C_5H_6(CH_3)(C_2H_5)$$

berechneten und hieraus ergiebt sich die Vermuthung, dass hier thatsächlich kein Methyläthylester, sondern im Wesentlichen der Dimethylester der Brenzweinsäure vorliegt. Dies wird schon durch den Siedepunkt des Präparates bestätigt, welcher unter Luftdruck bei 198°—199° gefunden wurde, während reiner Dimethylester bei 197° siedet. Die Vergleichung der Dichte, der Brechungsindices und der specifischen Refractions- und Dispersionsconstanten, welche bei dem Dimethylester (I) und bei dem vorliegenden Präparate (II) gefunden wurden, bildet eine weitere Stütze für jene Annahme:

[1]) Extrapolirt mittelst der Beobachtungen für den Diäthylester.

	Dichte:		Temp.	Brechungsindices n bei t^0:					
	d_4^{20}	d_4^t	t^0	Li	Na	Tl	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
I.	1,0688	1,0692	19,6	1,41793	1,42042	1,42261	0,2359	0,2369	0,0054
II.	1,0602	1,0589	21,3	1,41707	1,41952	1,42186	0,2377	0.2387	0,0057

Legt man daher der Ermittelung der Molekularconstanten für das letztere Präparat das Molekulargewicht des Dimethylesters der Brenzweinsäure (160) unter, so ergeben sich aus den directen Beobachtungsdaten und aus der Saturationsformel für $C_5H_6O_4(CH_3)_2$ folgende Werthe:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Gefunden	38,04	38,20	0,90
Berechnet für $C_7H_{12}O^{\prime}_2O^{\prime\prime}_2$:	37,76	38,06	0,90

Nach dieser nahen Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie kann es in der That nicht zweifelhaft sein, dass hier annähernd reiner Dimethylester vorliegt. Dieses Ergebniss wurde durch die nachträglich ausgeführte Elementaranalyse bestätigt:

0,2046 Grm. Substanz lieferten 0,3934 Grm. CO_2 u. 0,1398 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_6O_4(CH_3)_2$:	Berechnet für $C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$:	Gefunden:
C	52,50	55,17	52,44 %
H	7,50	8,05	7,59 „.

Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf brenzweinsaures Methylnatrium in methylalkoholischer Lösung wird also das etwa in erster Phase eingetretene Aethyl durch Methyl verdrängt, was um so merkwürdiger ist, als bei der Reaction zwischen Jodmethyl und brenzweinsaurem Aethylnatrium in äthylalkoholischer Lösung das eingetretene Methyl nicht durch Aethyl ersetzt wird, wenigstens nicht in analytisch nachweisbarer Menge.

Bezeichnet man bei den Estern der Brenzweinsäure wie bei der Camphersäure das zuerst eingeführte Alkyl als orthoständig, das andere als alloständig, so verlaufen die zur Gewinnung der gemischten Ester herangezogenen Reactionen wahrscheinlich im Wesentlichen in folgender Weise:

I. $$C_5H_6O_4\overset{C_2H_5\ (o.)}{Na\ (al.)} + JCH_3 + x\,CH_3.OH = C_5H_6O_4\overset{C_2H_5\ (o.)}{CH_3\ (al.)} + NaJ + x\,CH_3.OH.$$

II. $$C_5H_6O_4\overset{C_2H_5\ (o.)}{Na\ (al.)} + JCH_3 + x\,C_2H_5.OH = C_5H_6O_4\overset{C_2H_5\ (o.)}{CH_3\ (al.)} + NaJ + x\,C_2H_5.OH.$$

$$\text{III. } C_5H_6O_4\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\ \begin{matrix}(o.)\\(al.)\end{matrix} + BrC_2H_5 + x\,C_2H_5.OH =$$

$$C_5H_6O_4\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\ \begin{matrix}(o.)\\(al.)\end{matrix} + NaBr + CH_3.OH + (x-1)C_2H_5.OH.$$

$$\text{IV. } C_5H_6O_4\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\ \begin{matrix}(o.)\\(al.)\end{matrix} + BrC_2H_5 + x\,CH_3.OH =$$

$$C_5H_6O_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\ \begin{matrix}(o.)\\(al.)\end{matrix} + NaBr + C_2H_5.OH + (x-1)CH_3.OH.$$

Während sich die Reactionen I und II, wenigstens in der Hauptsache, wie erwartet vollziehen und es demnach von keinem nachweisbaren Einfluss ist, ob in methyl- oder in äthylalkoholischer Lösung operirt wird, ist bei III die Einwirkung eine anormale. Sie lässt sich indessen hier erklären, nämlich erstens durch die grössere Haftfestigkeit des Aethyls gegenüber dem Methyl und ferner durch die geringere Haftfestigkeit der Alkyle an der Orthostelle. Für den Verlauf der Reaction, wie er sich unter IV gegen alle Analogie vollzieht, dürfte aber eine befriedigende Erklärung für jetzt kaum zu geben sein.

Nach den hier geschilderten Erfahrungen darf man wohl mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass es gelingen wird, was bisher missglückte, auch den o-Methyl-al-Aethylester der Brenzweinsäure darzustellen, indem man nämlich die Anwendung eines Alkohols als Lösungsmittel bei der Reaction zwischen dem Salze des o-Methylesters und dem Halogenalkyl vermeidet. Dass man aber die Ortho- und die Allostellung der Alkyle bei den isomeren Methyl-Aethyl- und Aethyl-Methylestern hier wie bei der Camphersäure durch partielle Verseifung wird charakterisiren können, das ist schon nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen als aussichtslos zu bezeichnen. Möglicher Weise wird dies aber bei den gemischten Estern complexerer und daher minder labiler Alkyle zu erreichen sein.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegenden Versuche über die Ester der Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Bei der Esterificirung der Brenzweinsäure mittelst Methyl- oder Aethylalkohol entstehen Gemenge von neutralen und sauren Estern, in welchen die ersteren bedeutend vorwalten. Ob die nebenbei gebildeten sauren Ester der Orthoreihe angehören, d. h. die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{———}CO.OR \\ | \\ CH(CH_3)\text{—}CO.OH \end{array}$$

besitzen, oder der Alloreihe, entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{———}CO.OH \\ | \\ CH(CH_3)\text{—}CO.OR\ ' \end{array}$$

oder ob beide gleichzeitig entstehen, konnte vorläufig nicht festgestellt werden.

2. Die bisher unbekannten sauren Ester der Brenzweinsäure lassen sich auf directem Wege ebenso, aber noch leichter gewinnen, als die ortho-Ester der Camphersäure, nämlich schon beim Kochen der betreffenden Alkohole mit dem Anhydrid der Brenzweinsäure. Der Anologie nach wären also die so erhältlichen sauren Ester die ortho-Ester der Brenzweinsäure.

3. Wie durch Behandlung alkoholischer Lösungen von Camphersäureanhydrid mit Natrium oder Natriumalkoholaten direct und bei Wasserbadtemperatur die Natriumsalze der Estersäuren gebildet werden, so entstehen auf diesem Wege aus Brenzweinsäureanhydrid, aber schon in der Kälte, ebenfalls Natriumsalze der Estersäuren. Da die freien Estersäuren, welche aus diesen Natriumsalzen abgeschieden werden können, bei der Brenzweinsäure wie bei der Camphersäure in allen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen mit den direct dargestellten Estersäuren, so sind wahrscheinlich die durch beide Verfahren gewonnenen Estersäuren auch bei der Brenzweinsäure, wie bei der Camphersäure, identisch.

4. Durch partielle Verseifung der einfachen Neutralester der Brenzweinsäure sind saure Ester der Estersäuren erhältlich. Man muss aber hier, anders wie bei der Camphersäure, die verseifende Basis in demselben Alkohol gelöst anwenden, dessen Alkyl der Neutralester enthält und wahrscheinlich ebenso die zur Zerlegung des alkylbrenzweinsauren Salzes angewandte Salzsäure. Brenzweinsaures Dimethyl muss also mit methylalkoholischen Alkalilösungen verseift und das Produkt mit methylalkoholischer Salzsäure zerlegt werden. Bei Anwendung eines anderen Alkohols als Lösungsmittel verdrängt das Alkyl desselben, auch schon in der Kälte, das Alkyl des erwarteten Estersalzes, so dass also aus brenzweinsaurem Dimethyl

in äthylalkoholischer Lösung brenzweinsaures Aethylkalium entsteht.

Ob die durch partielle Verseifung der Neutralester gebildeten sauren Ester der allo-Reihe angehören, also isomer sind mit den direct erhältlichen (ortho-)Estersäuren, ist aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial noch nicht festzustellen, da weder physikalische noch chemische Unterschiede zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Estersäuren nachweisbar waren. Ausgehend von Estern höherer Alkyle und namentlich optisch activer, wie Borneol, Menthol etc., wird vermuthlich auch hier Ortho- und Alloverbindung zu unterscheiden sein.

5. Die Versuche zur Darstellung gemischter Neutralester sind nur theilweise von Erfolg gewesen. Es gelingt wohl, das brenzweinsaure Aethylmethyl aus saurem o-Aethylester zu bilden und sowohl aus methylalkoholischer als aus äthylalkoholischer Lösung zu isoliren. Die Bemühungen zur analogen Gewinnung des isomeren Methyläthylesters aus saurem o-Methylester führten indessen nicht zum Ziele, indem in äthylalkoholischer Lösung der Diäthyl-, in methylalkoholischer der Dimethylester gebildet wird. Bei Ausschluss von Alkoholen als Lösungsmittel wird aber vermuthlich auch der gesuchte Methyläthylester zu erhalten sein. Es ist aber unwahrscheinlich, dass die Isomerie desselben mit dem Aethylmethylester experimentell nachweisbar sein wird. Auch hier wird voraussichtlich die Anwendung höherer Alkyle die Aufgabe erleichtern.

Wenn demnach, wie schon erwähnt wurde, die Asymetrie der beiden Carboxylgruppen der Brenzweinsäure experimentell nachzuweisen bis jetzt noch nicht gelungen ist, so darf man doch auf Grund der vorliegenden Erfahrungen dies als wahrscheinlich erreichbar bezeichnen und die Richtung ist nun gegeben, in welcher es durchführbar sein dürfte.

6. Die spectrometrische Untersuchung der Körper kann nicht allein, wie bisher geschehen, zur Bestimmung ihrer Constitution (Sättigungsgrad) benutzt werden, sondern auch als bequemes analytisches Hülfsmittel zur Feststellung der empirischen Zusammensetzung und der Molekulargrösse.

Heidelberg, im Juli 1892.

Ueber die Doppelhalogenverbindungen des Goldes;

von

Gerhard Krüss und F. W. Schmidt.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akad. der Wissensch. zu München.)

Ueber die Bildung von Auroaurihalogeniden — Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 — unter den Bedingungen, wie sie von J. Thomsen angegeben wurden[1]), ist wiederholt zwischen Hrn. Thomsen und den Verfassern diskutirt worden.[2]) Nach den vorliegenden Thatsachen waren wir der Ansicht, dass die analytische Untersuchung der directen Einwirkungsprodukte von Chlor, oder von Brom auf Gold noch nicht Veranlassung geben dürfe, mit Thomsen die Existenz besonderer Doppelhalogenverbindungen des Goldes anzunehmen.

In einem vor Kurzem herausgegebenen Hefte dies. Journ. hat nun Hr. Emil Petersen[3]) Versuche veröffentlicht, welche die Richtigkeit der Thomsen'schen Beobachtungen über die Einwirkung der Halogene aufrecht zu halten versuchen. Da ein Theil der in jener Abhandlung gezogenen Schlüsse uns als durchaus nicht zwingend erscheint, so möchten wir an gleichem Orte eine Klarlegung geben, um so mehr als früher von Hrn. Thomsen unserem Arbeitsverfahren gemachte und von Hrn. Petersen wiederholte Einwände die bestehende Differenz nicht erklären und nicht berechtigt sind; denn neuere Versuche bestätigten die Richtigkeit unserer früheren Beobachtungen.

Bei Beschreibung der Darstellung von Golddoppelchlorid, $Au_2Cl_4 (= 2AuCl_2)$, sagt J. Thomsen[4]): „Anfangs zweifelte ich daran, dass das erhaltene Produkt eine bestimmte Verbindung sei; da aber die Reaction oft wiederholt wurde und da es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weder in der Hitze, noch bei niederer Temperatur, und auch nicht durch gleichzeitige Anwendung von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff möglich war, eine grössere Chlormenge in die Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **13**, 337. (1876.)

[2]) Vergl. G. Krüss u. F. W. Schmidt, Ber. **20**, 2634. (1887); J. Thomsen, dies. Journ. [2] **37**, 105. (1887) und G. Krüss u. F. W. Schmidt, das. [2] **38**, 77. (1888.)

[3]) Dies. Journ. [2] **46**, 328. (1892.)

[4]) A. a. O. [2] **13**, 338.

bindung hineinzubringen, so musste ich mich dazu entschliessen, das Produkt als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten." — Die Wiederholung jener Versuche zeigte uns[1]), dass die Aufnahme von Chlor durch Gold nicht bei 2 Atomen Chlor stehen bleibt. Da nach den kürzlich aus dem Kopenhagener Universitätslaboratorium veröffentlichten Versuchen auch Hr. Petersen fand, dass 29,07 % anstatt 26,45 % Chlor vom Gold bei der directen Einwirkung des Halogens auf Metall aufgenommen werden können, so ist durch diese Versuche von E. Petersen selbst der Beweis erbracht, dass die Thomsen'sche Beobachtung über die Grenze der Chloraufnahme nicht richtig ist.

In Bezug auf den Vorgang bei der directen Einwirkung von Brom auf Gold und das hierbei entstehende Produkt sagt J. Thomsen[2]): „Wenn man das fein zerriebene Pulver wiederholt mit Brom behandelt, wird nur wenig mehr Brom aufgenommen, und wenn die Gewichtszunahme beendigt ist, zeigt das Produkt die Zusammensetzung $AuBr_2$." — Wir konnten auch dieses Resultat nicht bestätigen, denn sowie das bromirte Gold sich einheitlich erwies und bei weiterer Behandlung mit Brom kein Halogen mehr aufnahm — sich gewichtsconstant zeigte — besass es die Zusammensetzung $AuBr_3$ und nicht $AuBr_2$, oder Au_2Br_4.

E. Petersen findet[3]) nun, ebenso wie früher J. Thomsen, dass sich als Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Gold $AuBr_2$, und nicht $AuBr_3$ bilde; es ist dieses der einzige directe Widerspruch zwischen der Petersen'schen und unserer Arbeit, was die Beobachtung der Thatsachen und nicht die Auslegung derselben anbetrifft. Wir haben deshalb die Einwirkung von Brom auf Gold nochmals studirt und gefunden, dass die Petersen'schen, wie die Thomsen'schen Resultate unrichtig sind.

Gold ist unter den von J. Thomsen angegebenen Bedingungen im Stande, 3 Atome Brom aufzunehmen — auch nach unseren jetzigen Versuchen[4]) ist das Endprodukt der Einwirkung: $AuBr_3$, Goldtribromid.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 81. [2]) Das. [2] 13, 342.

[3]) Das. [2] 46, 334.

[4]) Eine ausführliche Beschreibung derselben wird in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlicht.

Ueber Abkömmlinge des Dichlorchinazolins;

von

A. Kötz.

(Vorläufige Mittheilung.)

Das von Abt[1]) aus Benzoylenharnstoff mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Dichlorchinazolin, $C_6H_4\begin{cases}CCl=N\\ N=\!=CCl\end{cases}$ zeichnet sich durch eine ungemeine Reactionsfähigkeit aus, sodass man erwarten darf, aus demselben eine Reihe von bisher unbekannten Chinazolinderivaten zu gewinnen. Ich habe daher diesen Körper in grösseren Mengen dargestellt, und theile im Folgenden kurz die bis jetzt mit demselben ausgeführten Versuche mit, um mir ein ungestörtes Arbeiten auf diesem Gebiete zu sichern.

Einwirkung von Ammoniak. Beim Erhitzen des Dichlorchinazolins mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht neben Chlorammonium ein gelblich weisser Körper, welcher aus Wasser, dem eine kleine Menge Ammoniak oder Kali zugesetzt ist, in langen Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 248°—250°. Die Analyse stimmt für die Formel: $C_6H_4\begin{cases}C(NH_2)=N\\ N=\!=C(NH_2)\end{cases}$.

Mit Platinchlorid entsteht ein gelbes Doppelsalz.

Einwirkung von Methylamin und Anilin. Diese beiden Substanzen geben mit Dichlorchinazolin, auch bei höherer Temperatur, gut krystallisirende Verbindungen, welche jedoch chlorhaltig sind. Das Methylaminderivat, welches bei 282°—284° schmilzt, liefert mit Salzsäure und Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Salz, das nach der Platinbestimmung die Formel besitzt:

$$(C_6H_4N_2C(NHCH_3)CH\,.\,2HCl)_2 + PtCl_4.$$

Einwirkung von Kaliumsulfhydrat. Beim Erwärmen von Dichlorchinazolin mit alkoholischen Kaliumsulfhydrat auf 100° entsteht neben Chlorkalium eine gelbe Substanz, welche durch Lösen in ganz verdünntem wässrigen Kali und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde. Sie schmilzt oberhalb 250° und zersetzt sich bei 260°. Nach der Analyse liegt ein Dithiochinazolin, $C_6H_4\begin{cases}CS—NH\\ NH—CS\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}C(SH)=N\\ N=\!=C(SH)\end{cases}$ vor. Quecksilberchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung einen weissen Niederschlag. Weitere Versuche zur Darstellung von Dichlorchinazolinderivaten sind bereits in Angriff genommen.

Leipzig, 23. Februar 1893.

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 150.

Ueber „Tribromacetonitril";

von

Carl Broche.

(Vorläufige Mittheilung.)

Angeregt durch die Versuche von Tscherwen-Iwanoff[1]), welchem durch Behandeln des einfachen Trichloracetonitrils mit Bromwasserstoff die Polymerisirung desselben gelang, unternahm ich es, das bisher noch unbekannte Tribromacetonitril darzustellen, und seine Polymerisationsfähigkeit zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial diente der Tribromessigsäureäthyläther, welcher durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung von Tribromessigsäure dargestellt wurde. Durch Ueberschichten mit wässrigem Ammoniak liefert er das bereits bekannte Tribromacetamid, welches auf gewöhnlichem Wege, durch Destillation mit Phosphorpentoxyd, in das Tribromacetonitril übergeführt wird.

Tribromacetonitril, $CBr_3.CN$. Dasselbe bildet eine rothe, sehr schwere, aber leicht bewegliche Flüssigkeit, welche den den Nitrilen eigenen, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch besitzt. Es siedet unzersetzt bei 170°. Mit Wasser ist es nicht mischbar, zieht aber an der Luft mit grösster Begierde Feuchtigkeit an, und wandelt sich wieder in Tribromacetamid um. Die Analysen bewiesen die Richtigkeit der Formel.

Polymeres Tribromacetonitril, $[CBr_3.CN]_3$.

Die Polymerisation des Trichloracetonitrils wurde durch Bromwasserstoffsäure bewirkt; letztere scheint auf das Tribromacetonitril nicht polymerisirend einzuwirken. Jene gelingt jedoch leicht durch Uebersättigen mit vollständig trockner Salzsäure. Bereits nach wenigen Tagen begann die Ausscheidung weisser Krystalle, und nach 14 Tagen war der Röhreninhalt zu einer festen, weissen Krystallmasse erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein beträchtlicher Druck. Der Röhreninhalt wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten in langen, feinen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 129°—130°, nachdem sie von 124° an wachsartig geworden. Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung (mit dem Beckmann'schen Apparat) beweisen, dass der auf diese Weise erhaltene Körper trimolekulares Tribromacetonitril: $[CBr_3.CN]_3$ ist.

	Berechnet:	Gefunden:
C_2	8,64	8,72 %
Br_3	86,33	36,36 „
N	5,03	5,17 „.

Ueber die weiteren Eigenschaften und Umsetzungen des neuen Nitrils denke ich später in einer ausführlichen Mittheilung zu berichten.

Leipzig, den 23. Februar 1893.

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 160.

Ueber die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen;

von

W. Lapraik.

In der folgenden Arbeit sind die optischen Eigenschaften einer Reihe von Chromoxydsalzen untersucht worden, die zum Theil zum ersten Male dargestellt wurden.

Wir verweisen nur auf die ältere Literatur [1]), die sich besonders auf das Chromoxalat bezieht.

Die hauptsächlichsten Ziele der Untersuchungen, welche auf Anregung von Hrn. Prof. E. Wiedemann in Erlangen angestellt wurden, sind folgende:

1. Die spektroskopischen Beziehungen zu verfolgen, welche zwischen den zusammengesetzten Salzen der Oxalsäure mit Chrom und anderen dem Chrom chemisch nahe stehenden Metallen besteht.

2. Zu bestimmen, ob mit den der Oxalsäure chemisch homologen Säuren ähnliche Salze wie mit dieser erhalten werden können, und, wenn solche existiren, ihre spectroskopischen Eigenschaften genauer zu untersuchen.

3. Zu untersuchen, ob spectroskopische Beziehungen zwischen den Verbindungen bestehen, welche entstehen, wenn Chromhydroxyd in verschiedenen organischen Säuren gelöst wird.

---

[1]) Jahresb. 7, 392. 1854.
Brewster, Phil. Mag. 6, 305. (1835).
Brewster, Phil. Mag. 7, 436. (1835).
W. Haidinger, Ueber den Pleochroismus des oxalsauren Chromoxydkalis. Pogg. Ann. 76, 107. (1849).
J. Müller, Ueber die natürlichen Farben durchsichtiger Körper. Pogg. Ann. 79, 347. (1850).
Grailich, Krystallographische optische Untersuchungen. Wien, 146. 1858.
Th. Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Inaug.-Dissertat. Leipzig 1875.
E. Wiedemann, Wied. Ann. 5, 515. 1878.
Croft, Ueber ein neues Oxalat des Kaliumchromats. Phil. Mag. 21, 197. 1842.

Beschreibung des Apparats und der Methode der Untersuchungen selbst.

Zur Untersuchung der Absorptionsspectren benutzte ich ein Browning'sches Spectroskop mit einem Prisma. Das Prisma bestand aus besonders dichtem Flintglas und hatte eine brechende Fläche von 10,9 Quadratcm. Collimator- und Fernrohrlinse hatten 30 Mm. Durchmesser. Die Brennweite von Collimator- und Fernrohrlinie betrug 33 Cm., während die lineare Vergrösserung des Fernrohres 10 war. Die Stellung des Fernrohres konnte an dem Kreise des Apparates mit einem Nonius bis auf 1′ geschehen. Alle Ablesungen wurden mit Hülfe einer Lupe gemacht. An dem Spalte war ein totalreflectirendes Prisma angebracht, so dass zwei Spectra über einander entworfen werden konnten. Bei einigen besonders erwähnten Versuchen wurden zwei dispergirende Prismen angewandt, jedoch wurde dann die Dispersion so stark, dass die schwachen Absorptionsbänder alle unsichtbar waren, bei anderen Versuchen wurde ein sehr fein getheiltes Gitter mit dem gleichen Resultate benutzt.

Die Lichtquelle.

Bei Arbeiten wie der vorliegenden, ist es von Wichtigkeit, eine möglichst helle und constante Lichtquelle zu verwenden. Ich benutzte eine hell brennende Petroleumlampe mit rundem Docht. Dieselbe gab ein sehr helles weisses Licht von einer Leuchtkraft von 48 englischen Kerzen. In einigen Fällen diente electrisches Licht und Sonnenlicht zu den Beobachtungen.

Die Gefässe für die zur Prüfung gelangenden Lösungen waren ähnlich denen, welche Hansen[1]) beschreibt. Es waren flache, gläserne, hohle Tröge, deren jeder zwei vollständig parallele Aussenseiten hatte. Die drei Theile wurden durch Hausenblase verbunden. Diese Tröge fassten 3—5 Ccm. Um grössere Dicken der Flüssigkeit zu untersuchen, konnten zwei oder mehr durch einen Gummielasticumstreifen zusammengehaltene Tröge einer vor den andern gesetzt werden. Sollte eine grössere Dicke als 15 Cm. benutzt werden, so wurden Röhren angewendet, deren Enden abgeschliffen und mit Glasplatten verschlossen waren.

[1]) Hansen, Die Farbstoffe des Chlorophylls. Darmstadt 1889.

Die Bestimmung der Wellenlängen für die verschiedenen Theile der Scala.

Dieselbe wurde durch graphische Interpolation ausgeführt (vergl. Wiedemann-Ebert, Practicum S. 295). Es wurden die Ablesungen α für die Wellenlagen λ am Kreise erhalten.

	λ	α		λ	α		λ	α
K_α	770,0	34°25′		558,0	35°50′		447,5	37°48′
	720,0	34°36′		531,5	36° 9′		435,0	38°11′
B	686,7	34°46′	E	526,9	36°14′	G	430,7	38°16′
Li_α	670,5	34°52′		491,5	36°45′		425,0	38°29′
	662,5	34°56′	F	486,0	36°53′		415,5	38°46′
C	656,2	34°58′		477,0	37° 5′	K_β	404,0	39°12′
D	589,2	35°30	Sr	361,0	37°27	H	396,8	39°27′

Curven und Tabellen.

(Siehe S. 340—342.)

Die Resultate sind in Tabellen angegeben:

Die Wellenlängen des Absorptionsstreifen sind in Tabelle I zusammengestellt, ununterbrochene Absorption ist in der ersten und letzten Columne angegeben. Die Absorptionsbänder sind in den Columnen mit 1, 2, 3, 4, 5 nummerirt, und die Absorptionsspectren in Tabelle II gezeichnet. Jedes Spectrum ist sodann mit einer laufenden Nummer bezeichnet. Diese Nummern correspondiren in allen Tabellen; sie sind im Text den einzelnen Beschreibungen in Parenthese beigesetzt. Zwei durch einen verticalen kleinen Strich getrennte Zahlen (vergl. z. B. Tabelle I, Spectrum 4) bezeichnen zwei getrennte Absorptionsbänder.

Versuche und Beobachtungsresultate.

Kaliumchromoxalat: $K_6Cr_26C_2O_4 + 6H_2O$.

(Tabelle I u. II, Nr. 1 u. 2.)

Dieses Salz wurde nach der zuerst von Gregory vorgeschlagenen und von Croft verbesserten Methode erhalten, dadurch, dass man 19 Thle. Kaliumdichromat auf eine Mischung einer heiss gesättigten Lösung von 23 Thln. Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure einwirken liess. Sobald die Einwirkung aufhörte, wurde die Lösung zur Trockne

eingedampft, wieder in Wasser gelöst und sodann in einer flachen Glasschale krystallisirt, an welcher die Krystalle fest anhafteten und so leicht bei durchgelassenem Lichte beobachtet werden konnten. Man fand, dass in einigen Fällen die Krystalle sich in verschiedener Weise ausgeschieden hatten, sodass sie roth erschienen, während andere die bekannte kornblumenblaue Farbe hatten. Die nach nochmaliger Lösung auskrystallisirten gleichmässigen Krystalle waren, wie leicht zu sehen, blaue Krystalle; ausserdem liessen die roth gefärbten Krytalle blaue Strahlen durch.

Das blaue von den Krystallen durchgelassene Licht (1) zeigte continuirliche Absorption bei 800, ein dünnes mattes Band bei 717, ein sehr breites und scharfes Band bei 710—704, begleitet von zwei feinen Linien, deren Mittelpunkte bei 683 und 663 liegen. Es zeigte ferner eine breite Absorption von 660—518 und zuletzt continuirliche Absorption bei 434. Das längs der anderen Achsen des Krystalles durchgelassene rothe Licht konnte nicht so leicht untersucht werden; ein dünnes, schwaches, scharfes Band wurde zwar gesehen, doch konnte seine Stellung nicht gemessen werden; dagegen war die breite Absorption von 650 an eine continuirliche, die das Grün und Blau des Spectrums vollständig absorbirte.

Es wurde ferner eine gesättigte Lösung des Salzes untersucht. Das Absorptionsspectrum war ähnlich demjenigen der blauen Krystalle; alle Bänder des einen wurden auch in dem anderen gesehen, aber ihre Stellung im Spectrum war nicht identisch, die Bänder in der wässrigen Lösung liegen ein wenig näher dem blauen Ende des Spectums zu. Die Messungen ergaben vollständige Absorption bei 820, ein schwaches Band bei 710, ein starkes, breites Band bei 704—698, ein schwaches Band bei 681 und ein anderes dünnes Band bei 663. Ausserdem breite Absorption von 642 bis 508 und vollständige Absorption von 474 an. Demnach liegen in der That alle Bänder in der Lösung wenig näher dem blauen Ende des Spectrums zu, ausser dem bei 663, welches schwach und daher schwer zu beobachten ist.

Andere Chromoxalate.

Es schien nun von Interesse, einige andere, dem obigen analoge Salze zu untersuchen, in welchen das Kalium ganz

oder theilweise durch andere Metalle ersetzt ist, und dann zu bestimmen, wie deren Absorptionsspektrum sich ändert.

Silberchromoxalat: $Ag_6Cr_2 6C_2O_4 + Aq$. Dieses Salz wird leicht erhalten, indem man das entsprechende Kalisalz mit einem Aequivalent Silbernitrat versetzt und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Es krystallisirt in kurzen Säulen. Diese waren zu klein und zu dunkel, um durch sie hindurchsehen zu können, so dass ihr Absorptionsspectrum nicht untersucht werden konnte. Es wurde nun eine wässrige Lösung dieses Salzes hergestellt, welche ein Absorptionsspectrum gab, das sich als identisch mit dem, welches das entsprechende Kalisals giebt, erwies.

Baryumchromoxalat: $Ba_3Cr_2 6C_2O_4 + Aq$. Dieses Salz ist in kaltem Wasser nur schwer löslich. Bei Anwendung aber einer beträchtlichen Dicke einer heissen Lösung wurde gefunden, dass das Absorptionsspektrum dasselbe war, welches das Kalisalz gegeben hate.

Jetzt wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $K_2Ca_2Cr_2.6C_2O_4 + 8H_2O$, welche von Hartley[1]) hergestellt und beschrieben wurde, untersucht. Ich stellte eine heisse concentrirte Lösung dieses Körpers her und fand für die Hauptlinien keinen Unterschied in dem Absorptionsspectrum dieses Salzes und dem des entsprechenden Kaliumchromoxalates.

Es wurde nun versucht, ein Salz herzustellen, in welchem das Kali im Kaliumchromoxalat durch Ammonium ersetzt ist, z. B wie bei:

$$K_3.(NH_4)_3Cr_2 6C_2O_4 + 5H_2O.$$

Zu diesem Zwecke wurde eine heiss gesättigte Lösung von 29,5 Grm. Kaliumdichromat zu einer Lösung von 28,4 Grm. krystallisirtem Ammoniumoxalat und 88,2 Grm. krystallisirter Oxalsäure gesetzt. Nachdem die Einwirkung vorüber, wurde die Lösung eingedampft, bis freies Ammoniak mit den Dämpfen entwich. Nach einigem Stehen wurde ein gleichmässiges Produkt von schönen prismatischen Krystallen erhalten, welche im Aeusseren von Kaliumchromoxalat nur dadurch sich unterschieden, dass sie gewöhnlich kürzer waren. Auch diese zeigten kornblumenblaue Farbe bei durchscheinendem Lichte. Das

[1]) Hartley, Proc. Roy. Soc. 21, 499.

Salz wurde analysirt. Der Analyse dieser und analoger Salze stellen sich ungemein grosse Schwierigkeiten in den Weg.

Das Ammoniak wurde bestimmt, indem man eine abgewogene Menge des Salzes mit einer Lösung kaustischen Kalis erhitzte und das ausgetriebene Ammoniakgas in Normalsäure auffing. Vor der Bestimmung des Chroms wurde das Salz zunächst sorgfältig erhitzt, und dann der Rückstand mit ungefähr 3 Thln seines Gewichtes einer Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen. Nach der Schmelzung wurde die Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, dann mit schwefliger Säure reducirt und schliesslich durch wässriges Ammoniak gefällt. Das so gefällte Chromhydroxyd wurde gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und abermals gefällt. Diese zweimalige Fällung wurde bei allen diesen Analysen ausgeführt. Einige Mal wurde die Bestimmung durch Fällung als chromsaures Quecksilber versucht, indem man hierzu Quecksilbernitrat anwandte, während die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert wurde. Das alkalische Chromat wurde aber meist reducirt, und die Resultate waren stets ungenaue, daher wurde diese Methode der Untersuchung verworfen.

Das Kali wurde als Chlorid bestimmt.

Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

0,9567 Grm. verloren bei 100° 0,0947 Grm. = 9,89 % H_2O.
0,5819 Grm. verloren bei 100° 0,0577 Grm. = 9,91 % H_2O.
0,8992 Grm. gaben 0,0510 Grm. NH_3 = 6,00 % NH_4.
0,5819 gaben 0,1420 Grm. KCl = 12,77 % K.
1,6010 gaben 0,2750 Grm. Cr_2O_3 = 11,78 % Cr.
1,1935 gaben 0,2042 Grm. Cr_2O_3 = 11,74 % Cr.
0,7304 gaben 0,1240 Grm. Cr_2O_3 = 11,55 % Cr.

	Berechnet $K_3(NH_4)_3Cr_2 6C_2O_4 + 5H_2O$:	Gefunden:		
H_2O	10,07	9,89.	9,91 %	—
NH_4	6,04	6,00	— „	—
K	13,10	12,77	— „	—
Cr	11,69	11,78	11,74 „	11,55 %.

Das Spectrum des von diesen Krystallen durchgelassenen Lichtes wurde untersucht und auch dieses als mit dem vom Kaliumchromoxalat identisch gefunden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Eine solche Lösung gab genau dasselbe Absorptionsspectrum, wie die Kaliumchromoxalatlösung

erzeugte. Es folgt hieraus, dass hier dieselben Beziehungen zwischen dem Absorptionsspectrum, welches durch die Krystalle und dem, welches durch die wässrige Lösung eines jeden der Salze geliefert wurde, bestehen. Es folgt ferner, dass die wichtigeren Absorptionsbänder bei den Krystallen näher dem rothen Ende des Spectrums zu gelegen sind, als dies der Fall ist, wenn jedes der Salze in Wasser gelöst ist. Aus den Thatsachen[1]), dass alle diese Salze identische Spectra geben, wenn man sie unter ähnlichen Bedingungen untersucht, dass diese Körper chemisch nicht einfache Oxalate sind und daraus, dass das Kalium des Kaliumchromoxalats ganz oder theilweise durch andere Metalle ersetzt werden kann, ist es klar, dass wir es mit sehr beständigen Verbindungen zu thun haben, die indessen nicht den gewöhnlichen Charakter der Doppelsalze zeigen, sie sind vielmehr in ihren Eigenschaften mehr den Doppelcyaniden ähnlich, wie z. B. Kaliumferricyanid, $K_6Fe_2(CN)_{12}$. Ist dies der Fall, so ersetzt das Chrom in solchen Salzen einen Theil des Säureradikals und, wie die Säure $H_6Fe_2(CN)_{12}$ besteht, erscheint es dann auch nicht unmöglich, dass ein Körper von der Zusammensetzung $H_6Cr_2 6C_2O_4$ existirt.

Der erste Versuch, um dies zu prüfen, war der, Chromoxalat herzustellen und seine Eigenschaften näher zu untersuchen.

Chromoxalat. (Nr. 3 u. 4.)

Es ist bekannt, dass Chromhydroxyd in Oxalsäure löslich ist; es ist jedoch sehr schwierig, das Oxalat selbst zu isoliren (vergl. auch Kistiakowsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 97. 1890).

Graham[2]) sagt: „Ich machte verschiedene Versuche, Chromoxalat zu krystallisiren, aber ohne Erfolg. So hatte ich keine Gelegenheit, seine Constitution in Beziehung zu dem Obigen näher zu untersuchen“ (i. e.: Kaliumchromoxalat). Es wurden zwei Versuche gemacht. Zuerst wurden 113,4 Grm. wiederholt umkrystallisirte Oxalsäure in heissem Wasser gelöst und hierzu eine wässrige Lösung von 20 Grm. Chromtrioxyd (frei

[1]) Vergl. auch B. O. Peirce bei E. Wiedemann, Wied. Ann. 5, 515. 1878.

[2]) Graham's Untersuchungen S. 376.

von Schwefelsäure) hinzugefügt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass eine Verbindung $H_6Cr_2 6C_2O_4$ entstehen musste. Nachdem das Aufbrausen aufgehört hatte, wurde die Lösung eingedampft; zugleich wechselte die Substanz die Farbe, wurde aber zuletzt blau bei Tageslicht und roth bei Lampenlicht. Es wurde nun zum Krystallisiren über Schwefelsäure bei Seite gestellt. Oxalsäure schied sich aus und wurde von Zeit zu Zeit entfernt, bis eine dicke, syrupartige Masse zurückbieb, welche endlich in halbkrystallinischem Zustande erhalten wurde und stark roth gefärbt war.

Beim zweiten Versuch wurden portionsweise kleine Mengen Oxalsäure benutzt. Es kamen zur Verwendung: 132 Grm. wiederholt krystallisirte Oxalsäure und 30 Grm. Chromtrioxyd (frei von Schwefelsäure). Beide wurden in Wasser gelöst und dann in derselben Weise wie beim ersten Versuch behandelt. Die bleibende Farbe der Lösung war auch dieselbe, wie die beim ersten Versuch erhaltene. Der unbedeutende Ueberschuss von Oxalsäure krystallisirte schnell aus, worauf eine dicke, syrupartige Masse — ganz wie beim vorhergehenden Versuche — zurückblieb und zuletzt auch auskrystallisirte.

Das Salz wurde mit folgendem Resultat analysirt:

1,0173 Grm. verloren bei 120° 0,2310 Grm. = 22,61 % H_2O.
0,9484 Grm. verloren bei 120° 0,2130 Grm. = 22,46 % H_2O.
0,3992 Grm. gaben 0,1265 Grm. Cr_2O_3 = 31,69 % Cr_2O_3.
0,7615 Grm. gaben 0,3510 Grm. C_2O_3 = 46,09 % C_2O_3.
0,8520 gaben 0,3700 Grm. C_2O_3 = 45,95 % C_2O_3.

	Berechnet $Cr_2 3C_2O_4 + 6H_2O$:	Gefunden:	
Cr_2O_3	31,99	31,69 %	—
C_2O_3	45,34	45,95 „	46,09 %
H_2O	22,67	22,61 „	22,46 „

C_2O_3 wurde nach Graham's Methode bestimmt, dadurch nämlich, dass das Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die Abgabe von CO_2 und CO bestimmt wurde.

Das wasserhaltige Chromoxalat sieht in der Masse beinahe schwarz aus, in dünnen Schichten zeigt es jedoch eine röthlich-blaue Farbe. In Wasser löst es sich leicht zu einer bei Lampenlicht röthlich-blau gefärbten Flüssigkeit. An der Luft ist es leicht zerfliesslich, in gewöhnlichem Alkohol löst es sich. Das wasserfreie Salz scheint jedoch in reinem Alkohol nicht löslich zu sein. Man erhält das wasserfreie Salz,

indem man das wasserhaltige Salz auf 120° erhitzt. Es hat eine schöne tief grüne Farbe. Merkwürdigerweise scheint es in kaltem Wasser nicht unmittelbar löslich zu sein; nachdem es jedoch einige Zeit gestanden hat, nimmt es Krystallwasser auf und löst sich dann. In heissem Wasser ist es sofort löslich. Mit Calciumchlorid, Silbernitrat und analogen Substanzen giebt es keinen Niederschlag. Natriumcarbonatlösung erzeugt in der Kälte keinen Niederschlag, die Lösung wird grün und beim Erhitzen entsteht ein Niederschlag. Kaliumbicarbonat, sowohl in Lösung als in gewöhnlichem Zustande, ruft ein lebhaftes Aufbrausen hervor.

Eine dünne Schicht der gesättigten wässrigen Salzlösung giebt folgendes Absorptionspectrum (3):

Ununterbrochene Absorption bei 714 endigend, ein besonders breites, etwas unbestimmtes Band von 704—689, sodann einen Schatten bei 653, angrenzend an die breite Absorption von 610—503. Ausserdem wenige blaue durchgelassene Lichtstrahlen und schliesslich ununterbrochene Absorption von 471.

Das Absorptionsspectrum einer Lösung des Chromoxalats ist nicht dasselbe, wie dasjenige, welches die Chromdoppeloxalate unter gleichen Bedingungen gaben. Das Hauptband ist beim Chromoxalat viel breiter und undeutlicher, als bei den Chromdoppeloxalaten; seine Ränder sind verwaschen und gehen allmählich in den helleren Theil des Spectrums über. Beide beginnen allerdings bei der Stelle 704, gleichen aber einander in keiner anderen Hinsicht. Auch wenn man die Schichtdicke der untersuchten Lösung ändert, ergeben die Untersuchungen keinerlei weitere Aehnlichkeit. Die drei schwächeren, den Chromdoppeloxalaten eigenen Bänder fehlen beim Chromoxalat vollständig. Das Absorptionsspectrum der Chromdoppeloxalate ist also nicht identisch mit dem des Chromoxalates; mit anderen Worten: das Absorptionsspectrum der Chromoxalate rührt nicht vollständig von den Schwingungen eines Theiles seines Moleküls her, wohl aber von den Schwingungen der ganzen Verbindung, und soweit als diese Untersuchungen gehen, scheint es, dass der positivere Theil der Verbindung keinen Einfluss auf die Molekularschwingungen hat.

Es wurde nun eine Lösung des Chromoxalates durch Diges-

tion eines Ueberschusses von Chromhydroxyd mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Oxalsäure bereitet. Die abfiltrirte Lösung gab genau das eben beschriebene Spectrum. Dasselbe war der Fall beim Absorptionsspectrum der alkoholischen Lösung des wasserhaltigen Chromoxalats.

Die Untersuchung des Absorptionsspectrums des festen Chromoxalates ist etwas schwierig. Durch Abdampfen einer Lösung des Salzes auf einem hin und her bewegten Glase konnte ich erkennen, dass das Hauptband ein wenig näher nach dem rothen Ende des Spectums zu erschien, als dies in der Lösung der Fall war.

Obgleich keine Verbindung des Chromoxalates mit Oxalsäure beim Eindampfen einer Lösung, welche diese Substanzen enthält, auskrystallisirt, so ist doch anzunehmen, dass es zwei solcher Verbindungen giebt, welche in Lösung existiren. Es wurde beobachtet, dass, wenn Chromoxalat in Wasser gelöst dann etwas Oxalsäure hinzugefügt und die Lösung schwach erwärmt wurde, ein Absorptionsspectrum auftrat, welches zwei schwache helle, dünne Bänder in dem rothen Theile des Spectrums zeigte, sowie auch die drei matten, eigenthümlichen Bänder, welche für die Chromdoppeloxalate so charakteristisch sind, welche aber das Chromoxalat selbst nicht liefert, ganz gut zeigte. Die nähere Bedeutung dieser zwei Linienspectren wird beim rothen Kaliumchromoxalat behandelt werden.

Das Absorptionsspectrum ist folgendes: (Nr. 4.)

Ununterbrochene Absorption bei 800 endigend, ein scharfes Band bei 710, ein schwaches, scharfes, sehr dunkles Band mit dem Mittelpunkt 704, ein noch etwas schwächeres, aber ebenfalls scharfes Band mit dem Mittelpunkt 695; ausserdem zwei andere bei 681 und 663 gelegene Bänder, breite Absorption bei 650—505 und ununterbrochene Absorption von 471.

Bei anhaltendem Erhitzen dieser Lösung und, wenn nöthig, einem weiteren Zusatz von Oxalsäure verschwindet das Band bei 695 und es bleibt ein Absorptionsspectrum, das in jeder Hinsicht mit dem der Chromdoppeloxalate übereinstimmt und zwar in einer Lösung, die ursprünglich Chromaxalat und Oxalsäure enthielt.

Es ist gezeigt worden, dass die Chromoxalate der Metalle identische Absorptionsspectra geben; man muss daher an-

nehmen, dass die Wasserstoffverbindung des Chromoxalates auch dasselbe Absorptionsspectrum geben würde und diese wäre in der obigen Lösung vorhanden.

Croft's rothes Kaliumchromoxalat:
$K_2Cr_2 4C_2O_4 + 8H_2O$ oder $12H_2O$. (Nr. 5.)

Ich stellte eine Portion dieses Salzes nach der Croft'schen Vorschrift dar, und zwar durch Einwirkenlassen von 55 Gewichtstheilen Oxalsäure auf eine Lösung von 19 Thln. Kaliumdichromat, Eindampfen auf ein kleines Volumen und Beiseitestellen zur Krystallisation. Nach Verlauf einiger Wochen war das Salz erhalten. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst und gaben folgendes Absorptionsspectrum (5):

Ununterbrochene Absorption bei 800 endigend, ein schwaches, abschattirtes Band bei 710, zwei dünne, dunkle Bänder mit dem Mittelpunkte 704 nnd 695, zwei scharfe, bei 681 und 663 gelegene Bänder, breite Absorption von 633 bis 502 und ununterbrochene Absorption von annähernd 467 an.

Es könnte so scheinen, als ob dieses Spectrum mit den dunklen Doppellinien bei 704 und 695 für die Salze von der Formel $M'_2Cr_2 4C_2O_4$ typisch sei. Nun ist aber gezeigt worden, dass dieses das Absorptionsspectrum ist, welches bei der ersten Einwirkung der Oxalsäure auf eine Lösung von Chromoxalat entsteht und welches, wie vorher erwähnt wurde, unzweifelhaft als das Absorptionsspectrum der Wasserstoffverbindung der Serie $M'_2Cr_2 4C_2O_4$ angenommen werden muss.

Ausserdem ist gezeigt worden, dass, sobald die Lösung mit mehr Oxalsäure erhitzt wurde, das Band 695 verschwand, während die zurückbleibenden Bänder mitsammt dem dunklen Band bei 704 dunkler wurden und wir ein Absorptionsspectrum haben, welches identisch ist mit dem von den Salzen der gewöhnlichen Formel $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ gegebenen. Da nun in keinem Falle irgend ein Metall M′ zugegen gewesen ist, sondern nur Wasserstoff, so folgt, dass das gegebene Absorptionsspectrum der Wasserstoffverbindung dieser Reihe angehören muss. Die Constitution dieser zwei Salzgruppen:

$M'_6Cr_2 6C_2O_4$ und $M'_2Cr_2 4C_2O_4$

ist nicht die von Doppelsalzen, da in diesem Falle ihre Absorptionsspectra nicht von dem des Chromoxalates verschieden

sein würden; die Constitution ist vielmehr die den Salzen der zwei Säuren:

$$H_6Cr_2 6C_2O_4 \text{ und } H_2Cr_2 4C_2O_4$$

zukommende. Aus diesem Grunde sind diese Verbindungen an dieser Stelle durchgängig als Chromoxalate bezeichnet worden.

Andere analoge Doppeloxalate.

Es ist bekannt, dass die Doppeloxalate der Alkalien mit Eisen, Mangan und Cobalt eigenthümliche Farben besitzen. So ist das Ferrisalz gewöhnlich gelb, während Kaliumeisenoxalat eine schön grüne Farbe, ähnlich den Ferrosalzen zeigt. Die Cobaltsalze dagegen sind im wasserfreien Zustande blau und wasserhaltig roth, während Kaliumcobaltoxalat von schön grüner Farbe, nicht unähnlich der der Nickelsalze ist. Mit Rücksicht hierauf und auf die Ergebnisse als auf die Constitution der Chromoxalate, erscheint es wünschenswerth, die spectroskopischen Eigenschatfen dieser Verbindungen näher zu untersuchen. Die Doppelsalze des Ammoniums und des Kaliums mit Ferri-, Mangan-, Cobalt- und Kupferoxalaten wurden hergestellt und spectroskopisch untersucht.

Ammmonium-Ferrioxalat: $(NH_4)_6Fe_2 6C_2O_4 + 6H_2O$.

(Tabelle I, Nr. 6.)

Das Salz wurde in Wasser gelöst und eine Schicht der Lösung von der Dicke 6,4 Cm. untersucht. Diese ergab ununterbrochene Absorption von 698, bei 623 authörend, und dann continuirliche Absorption von 489 bis zum Ende des Spectrums (6). Es ist bekannt, dass dieses Salz, wie viele andere, durch Licht zersetzt wird.

Es wurden nun einige Versuche angestellt, um die Grenzen der activeren Strahlen, welche diese Zersetzung bewirken, festzustellen. Glasröhren, welche Lösungen dieses Salzes enthielten, wurden in helle, farblose Glasflaschen gesetzt, welch' letztere concentrirte Lösungen folgender Körper enthielten: Ammoniumkupfersulfat, Kaliumdichromat, Ammoniumferrioxalat (welches nach Beginn der Zersetzung häufig erneut wurde) und Kupferchlorid. Die Flaschen und Röhren waren sorgfältig mit dunklem Papier bedeckt, welches vollständig bis an die Aussenseite der Flüssigkeit in dem äusseren Gefässe

reichte, so dass das einzige Licht, welches beim Versuche zu der die Lösung enthaltenden Röhre drang, eine schützende Schicht der obigen Lösung, welche eine Dicke von 2 Cm. hatte, durchsetzte. Das von einer Schicht von dieser Dicke der schützenden Flüssigkeit gegebene Absorptionsspectrum wurde sodann mit folgendem Resultat bestimmt:

	Continuirliche Absorption.	Continuirliche Absorption.
1. Ammoniumkupfersulfat . . .	500	418.
2. Kaliumdichromat	717	543.
3. Kupferchlorid	608	480.
4. Ammmoniumeisenoxalat . .	698	465.

Die dem Versuche unterworfene Ammoniumeisenoxalatlösung wurde vollständig zersetzt, nachdem sie, in (1) Ammoniumkupfersulfat stehend, dem Sonnenlicht zwei Tage lang ausgesetzt worden war.

In (2) Kaliumdichromatlösung trat nach 5tägigem Stehenlassen keine Zersetzung ein.

In (3) Kupferchlorid erschien nach 5tägigem Stehen eine sehr schwache Zersetzung.

In (4) Ammoniumeisenoxalatlösung war sodann eine noch grössere Zersetzung, als in dem Falle 3, eingetreten, nachdem diese dieselbe Zeit — 5 Tage — gestanden hatte.

Nach diesen Untersuchungen zu urtheilen, liegen die besonders activeren Strahlen zwischen 480 und 418.

Es ist der Beachtung werth, dass diese Strahlen, welche von der obigen Dicke des Ammoniumeisenoxalates durchgelassen wurden, noch fähig sind, einen gewissen Betrag von Zersetzung in diesen Salzen zu erzeugen, obgleich die schützende Schicht von Ammoniumeisenoxalat nach der Zersetzung häufig erneut wurde. Diese Versuche wurden in den Sommermonaten angestellt.

Kaliumeisenoxalat: $K_6Fe_26C_2O_4 + 6H_2O$.

Dieses Salz giebt in Lösung ein ähnliches Absorptionsspectrum: Ununterbrochene Absorption bei 698, dann einen leichten Schatten bei 627 und ununterbrochene Absorption von 489. Die Krystalle dieses Salzes wurden nun untersucht, aber ohne dass bestimmte Bänder aufgefunden werden konnten. Um zu sehen, ob Eisenoxalat sich verschieden verhält, wenn es in

Oxalsäure aufgelöst wird, wurde ein entsprechender Versuch angestellt, dabei ergab sich, dass dann viel geringere Absorption in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums vorhanden war. Die ununterbrochene Absorption reichte nur bis 790, während sie bis 698 in den Doppelsalzen sich erstreckte.

Kaliummanganoxalat: $K_6Mn_2 6C_2O_4 + 6H_2O$. (7).

Man erhält dieses Salz leicht durch Einwirkenlassen von Braunstein auf eine Lösung von saurem Kaliumoxalat. Da es sehr unbeständig ist, muss es sofort untersucht werden. Die Lösung war schön dunkelroth gefärbt; Absorptionsbänder konnten aber keine beobachtet werden, sondern nur ununterbrochene Absorption von 704 und 601.

Das entsprechende Ammoniumsalz gab dasselbe Absorptionsspectrum.

Kaliumcobaltoxalat: $K_6Co_2 6C_2O_4 + 6H_2O$. (Nr. 8).

Dieses Salz ist von Kehrmann und Pickersgill[1]) ausführlich beschrieben worden. Es krystallisirt in nahezu schwarzen Prismen, welche dichroitisch — grün und blau — sind. Die Lösung ist schwach dunkelgrün gefärbt und giebt ein breites Absorptionsband in dem grünen Theile des Spectrums.

Meine Messungen haben folgendes ergeben: Ununterbrochene Absorption bis 770 mit einem Schatten bis 710. Dann ein breites Absorptionsband von 657 bis 543 und ununterbrochene Absorption von 469.

Kaliumkupferoxalat: $K_2Cu 2C_2O_4 + 2H_2O$. (Nr. 9).

Dieses Salz gab, wie die anderen Kupfersalze, eine blaue Lösung. Mit einer Dicke von 9,2 Cm. der Lösung wurde nun das Absorptionsspectrum untersucht. Es waren jedoch keine Absorptionsbänder sichtbar, nur ununterbrochene Absorption bis 639 und von 411 an. Es wurden sodann die Krystalle untersucht, aber mit einem ähnlichen Resultate wie oben. Genau dasselbe gilt auch für das Ammoniumsalz.

Da nun die vorhergehenden Oxalate, wie gezeigt wurde, keine charakteristische Absorptionsspectra gaben, so ist es auch unmöglich, ihre Constitution durch dieselben spectroskopischen

[1]) F. Kehrmann u. N. Pickersgill, Ber. 24, 2324. 1891.

Methoden festzustellen, welche für die entsprechenden Chromoxalate benutzt worden sind. Aber ich glaube, dass die beobachteten Ergebnisse immerhin der Erwähnung werth sind.

Analoge Verbindungen mit Malonsäure.

Nachdem gezeigt wurde, wie die verschiedenen Chromdoppeloxalate sich spectroskopisch zu einander, zu Chromoxalat selbst und auch zu den analogen Oxalaten anderer Metalle, verhalten, hielt ich es für wünschenswerth, ähnliche Verbindungen der verschiedenen organischen Säuren zu untersuchen. Als die Säure nun, welche zunächst hierzu zu benutzen war, ergab sich naturgemäss die der Oxalsäure homologe, nämlich die Malonsäure.[1]) In folgenden Untersuchungen liess man in einigen Fällen die Säure in der Kälte auf einen Ueberschuss von Chromhydroxyd einwirken, in anderen Fällen dagegen wurde die Säure in grossem Ueberschuss auch heiss hinzugefügt, sobald dies ohne Zersetzung möglich war.

Es wurden verschiedene Proben Chromhydroxyd hergestellt und dabei Vorsichtsmassregeln angewandt, es frei von fixem Alkali zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Chromtrioxyd in Wasser gelöst, durch Alkohol reducirt und sodann durch Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Chromhydroxyd wurde durch Dekantiren gut ausgewaschen, sodann auf ein Filter gebracht und nun wiederum gut gewaschen. Es wurde sodann wieder in Salzsäure gelöst und nochmals in derselben Weise wie oben gefällt und gewaschen bis das Waschwasser mit durch Salpetersäure angesäuerter Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr gab.

Es wurden wiederholte Versuche gemacht und zu jedem derselben eine andere Probe Chromhydroxyd benutzt. In einigen Fällen wurde auch eine andere, von einer gänzlich verschiedenen Quelle bezogene Säure benutzt, aber stets war das Resultat genau dasselbe.

Malonsäure: $CH_2(CO_2H)_2$. (Nr. 11)

Eine concentrirte wässrige Lösung dieser Säure löst frisch gefälltes Chromhydroxyd nur langsam auf. Die Lösung ist

[1]) Diese und die anderen benutzten organischen Säuren wurden von Kahlbaum in Berlin bezogen.

von schön bläulich-purpurner Farbe und gab folgendes Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 714, ein Band von 695—689, einen Schatten, bei 655 anfangend, breite Absorption von 623—503 und continuirliche Absorption von 464.

Vergleicht man dieses Spectrum mit demjenigen des Chromoxalates, so findet man zwar, dass es ihm ähnlich ist, dennoch scheint es mit ihm nicht identisch zu sein, da, wie wiederholte Beobachtungen ergeben haben, der Mittelpunkt des Bandes im rothen Theile des Spectrums näher dem brechbareren Ende zu liegt. Auch ist es etwas dunkler, während die breite Absorption in beiden annähernd als gleich erscheint.

Malonsäure im Ueberschuss dieser Lösung zugefügt, schien keinen Einfluss auf das Absorptionsspectrum zu machen. In dieser Hinsicht also unterscheidet sie sich von der Oxalsäure in ihrer Einwirkung auf Chromoxalat.

Es wurde jetzt etwas Ammoniummalonat zur Lösung des Chromhydroxyd in Malonsäure gegeben und die Lösung erwärmt. Die resultirende Lösung gab ein von dem obigen verschiedenes Absorptionsspectrum, welches aber ähnlich dem ist, welches die Chromdoppeloxalate von der Formel $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ liefern, es ist wahrscheinlich eine ähnlich constituirte Verbindung entstanden. Das Ammoniummalonat wurde bei einem anderen Versuche durch Kaliummalonat mit dem gleichen spectroskopischen Resultate ersetzt. Es wurde gefunden, dass das Ammoniumsalz nicht so gut als das Kaliumsalz krystallisirt, deshalb wurde eine Quantität des letzteren durch Einwirkung eines Ueberschusses frisch gefällten Chromhydroxyds auf eine Lösung von saurem Kaliummalonat hergestellt. Ist das Chromhydroxyd frisch gefällt, so geht die Einwirkung nur langsam von statten. Diese Lösung giebt ein äusserst dunkles Band, dessen Mittelpunkt 701 ist. Wurde Säure im Ueberschuss benutzt oder, was dasselbe ist, war das Chromhydroxyd nicht in genügender Menge vorhanden oder wurde es nicht lange genug digerirt, so erschienen in dem rothen Theile des Spectrums zwei dunkle Bänder. Dasselbe ist unter ähnlichen Bedingungen der Fall mit dem Oxalate.

Eine zweistündige Digestion wurde für gewöhnlich nöthig gefunden. Es wurde dann filtrirt, auf ein geringes Volumen eingedampft und, sobald das Salz anfing auszukrystallisiren,

über Schwefelsäure gestellt. Das Salz ist äusserst löslich in Wasser und etwas schwierig zu krystallisiren. In einigen Fällen wurden, falls die Krystallisation unvollkommen war, die Krystalle mit Alkohol gewaschen.

Das Salz wurde analysirt und folgende Zahlen erhalten:

0,7865 Grm. verloren bei 120° 0,0812 Grm. = 10,32 % H_2O.
0,7865 Grm. gaben 0,1200 Grm. Cr_2O_3 = 15,24 % Cr_2O_3 = 10,45 % Cr.
1,2532 Grm. gaben 0,1839 Grm. Cr_2O_3 = 14,66 % Cr_2O_3 = 10,06 % Cr.
1,7030 Grm. gaben 0,2540 Grm. Cr_2O_3 = 14,97 % Cr_2O_3 = 10,30 % Cr.
0,6810 Grm. gaben 0,2787 Grm. KCl = 40,93 % KCl = 21,47 % K.

	Berechnet $K_6Cr_2 6(C_3H_2O_4) + 6H_2O$:	Gefunden:		
K	22,15	—	—	21,47 %
Cr	9,82	10,06	10,30	10,45 „
H_2O	10,19	—	—	10,32 „

Es kann daher kaum zweifelhaft sein, dass dies ein Salz der Malonsäure ist, welches in seiner Zusammensetzung der entsprechenden Verbindung der Oxalsäure, d. h. dem Kaliumchromoxalat, analog ist. Gleich diesem Körper ist es dichroisch: grün und blau. Unter dem Mikroskop gesehen, erscheinen die Krystalle des Salzes von schön grüner Farbe oder bei durchscheinendem Licht längs der Achsen von tief indigoblauer Farbe. Bei Tageslicht ist das Salz grün, bei Lampenlicht aber röthlich-blau. Die Krystalle sind intensiv grün gefärbt, so dass nur die dünnsten Krystalle Licht durchlassen, welches bei Lampenlicht röthlich-blaue Farbe zeigt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Wird Silbernitrat zur Lösung hinzugefügt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag von röthlich-blauer Farbe, welcher das entsprechende Silbersalz ist. Dieser Körper ist nur wenig löslich in kaltem, aber sehr löslich in heissem Wasser. Das Absorptionsspectrum der Silberverbindung ist dasselbe, wie das des Kaliumsalzes. Calciumchlorid giebt, zu einer Lösung von Kaliumchrommalonat gefügt, keinen Niederschlag.

Die Krystalle, welche durch langsames Abdampfen erhalten wurden, waren grösser und wurden auf ihr Absorptionsspectrum untersucht, indem man sie zwischen Glas brachte und dieses mit Canadabalsam verkittete. Das Absorptionsspectrum, welches sich so ergab, war ähnlich den Krystallen des entsprechenden Kaliumoxalates. Das hauptsächliche Ab-

sorptionsband in dem rothen Theile des Spectrums ist indessen merklich dunkler und schärfer. Es ist ausserdem bemerkenswerth, dass es deutlich näher dem blauen Ende des Spectrums zu gelegen ist und ausserdem: was häufig als ein Schatten bei den Absorptionsspectren erschien, ergiebt sich bei diesem Salze als ein bestimmtes Band bei 655.

Das Absorptionsspectrum (10) des Krystalles dieses Salzes ist folgendes:

Ein schwaches dünnes Band bei 714, ein sehr dunkles, scharfes Band bei 701, zwei bei 681 und 660 gelegene schwache Bänder und ausserdem ein anderes schwaches Band bei 655, welches sich an die breite, bei 507 endigende Absorption anschliesst, und zuletzt continuirliche Absorption von 465.

Die wässrige Lösung des Salzes ist von röthlich-blauer Farbe und giebt ein Absorptionsspectrum, welches genau dasselbe, wie das des Krystalls ist. Der einzige Unterschied ist der, dass die Bänder 681, 660 und 655 weniger charakteristisch und weniger scharf sind. Wird ein Ueberschuss von Malonsäure zur Lösung des Kaliumchromoxalates zugefügt, so treten im rothen Theile des Absorptionsspectrums anstatt des einen zwei dunkle, scharfe Bänder auf. Vergleicht man diese Bänder mit denen, welche die Lösung des Salzes $K_2Cr_2 4C_2O_4$ gab, so liegen die obigen ein wenig näher dem blauen Ende des Spectrums zu. In anderer Hinsicht sind aber diese Absorptionsspectra einander ähnlich.

Es scheint daher nicht unwahrscheinlich, dass diese Verbindung der Malonsäure analog dem Salze $K_2Cr_2 4C_2O_4$ zusammengesetzt ist, es ist mir jedoch nicht geglückt, es für sich zu gewinnen.

Nachdem ich nun gezeigt habe, dass eine Doppelverbindung von Kalium und Chrom mit Malonsäure, von analoger Zusammensetzung, Eigenschaften und Absorptionsspectrum, wie das entsprechende Salz der Oxalsäure, existirt, glaubte ich natürlich, dass die Verbindung mit der nächsten Säure derselben Reihe — der Bernsteinsäure — genau auf dieselbe Methode, welche mir gestattete, das Kaliumchrommalonat zu erhalten, herzustellen sei. Ich benutzte eine Portion des Chromhydroxyd, welches für die Herstellung der Malonsäureverbindung frisch

hergestellt war und nun mit einer Lösung von saurem Kaliumsuccinat frisch gefällt wurde. Das Chromhydroxyd löste sich aber weder auf, noch war die Flüssigkeit auch nur eine Spur gefärbt. Ich versuchte nun, das Chromhydroxyd in einer concentrirten wässrigen Lösung von Bernsteinsäure zu lösen. Nachdem ich längere Zeit erhitzt hatte, löste sich eine kleine Menge auf.[1]) Die Lösung zeigte bei Tageslicht grüne und bei Lampenlicht röthliche Farbe. Sie ist also in der Farbe verschieden von den Doppelsalzen, welche ich vorher untersucht hatte, und, was besonders hervorzuheben ist, das Absorptionsspectrum ist ebenso verschieden (12). Charakteristisch sind diesem zwei dunkle, bei 727—715 und 679—670 gelegene Bänder. Diese Absorptionsbänder sind weder so dunkel, noch so scharf, wie das hauptsächliche Band in dem rothen Theile des Spectrums, welches die vorhergehend erwähnten Verbindungen der Oxalsäure und Malonsäure gegeben haben. Zwischen diesen Bändern liegen zwei andere, etwas schwächere, aber ziemlich scharfe Bänder bei 707 und 693. Bei 655 liegt noch ein anderes Band, welches ziemlich schwierig zu sehen ist, da es sich an die breite Absorption, welche sich von 644 bis 537 ausdehnt, anschliesst. Zuletzt endlich erscheint continuirliche Absorption von 498 an.

Der ganze Charakter dieses Absorptionsspectrums ist vollkommen verschieden von dem der vorher beschriebenen. Es ist (wie später gezeigt werden wird) mehr dem der Salze mit den fetten Säuren verwandt, wenn diese auf dieselbe Weise bereitet werden. Ich bemühte mich, auch in diesem Falle ein Doppelsalz zu erhalten, freilich ohne Erfolg, wohl aus dem Grunde, weil die Menge der Chromverbindung in Lösung zu gering war.

Absorptionsspectra, welche hervorgebracht wurden durch Lösen des Chromhydroxyds in verschiedenen organischen Säuren.

Ich habe die Absorptionsspectra, welche die Lösung des Chromhydroxyds in verschiedenen anderen organischen Säuren giebt, untersucht, um zu sehen, wie die spectroskopischen

[1]) Das Chromhydroxyd muss frisch gefällt sein, denn wenn es steht, wird es leicht in Bernsteinsäure und anderen schwachen Säuren unlöslich.

Eigenschaften je nach dem bekannten Unterschiede in der Constitution der zu den Versuchen benutzten Säuren abweicht. Folgende Säuren wurden für diesen Zweck gewählt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Heptylsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Tribromessigsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Isäthionsäure.

Ameisensäure. Frisch gefälltes Chromhydroxyd wird von dieser Säure leicht gelöst. Die Lösung ist bei Tageslicht von grünlich-blauer Farbe, während sie bei Lampenlicht in dicken Schichten roth und in dünnen Schichten grün erscheint. Das Absorptionsspectrum (13) besteht aus zwei dunklen, bei 721 bis 714 und 674—666 gelegenen Bändern; ausserdem aus zwei schwachen und dünnen Bändern, welche zwischen jenen bei 704 und 689 liegen. Dann folgt die breite Absorption, welche mit einem Schatten bei 650 beginnt, bei 611 dunkel wird und bei 544 endigt. Darüber hinaus ist continuirliche Absorption von 470 an.

Es wurden verschiedene Proben des Chromhydroxyds benutzt; die resultirenden Absorptionsspectra der verschiedenen Lösungen unterschieden sich jedoch nicht von dem eben angeführten. Ausserdem wurde bei einzelnen Versuchen die Lösung mit einem Ueberschuss von Chromhydroxyd und bei anderen wieder mit einem Ueberschuss der betreffenden Säure angewandt. Auch Erwärmen der Lösung veränderte die Stellung der Bänder nicht, nur erschien dann das ganze Spectrum in Folge allgemeiner Absorptiou etwas verdunkelt.

Essigsäure. Auch diese Säure löst Chromhydroxyd leicht auf. Die Lösung ist bei Tageslicht grün, bei Lampenlicht in dicken Schichten roth, in dünnen Schichten dagegen grün. Sie gab ein Absorptionsspectrum, das nicht von dem von der Lösung der Ameisensäure gegebenen unterschieden werden konnte. Wurden die Absorptionsspectra, welche die zwei Lösungen, enthaltend Ameisensäure und Essigsäure, gaben, mit Hilfe eines rechtwinkligen Prismas übereinandergelagert, so konnte in der Lage der Bänder kein Unterschied beobachtet werden. Versuche zeigten, dass ganz kleine Unterschiede in der Lage schmaler Bänder deutlicher gemacht werden können,

indem man den Schnittpunkt des Fadenkreuzes des Teleskops auf dem Mittelpunkte des Bandes einstellt und nun das Teleskop mit einer Klemme fixirt, dann, ohne das Auge vom beobachteten Punkte zu bewegen, die zu vergleichende Lösung vor den Spalt stellt, indem man beobachtet, ob noch der Schnittpunkt mit dem Mittelpunkte der Bänder zusammenfällt. Nie konnte indess zwischen den zwei Lösungen ein Unterschied entdeckt werden. Da ich nun glaubte, dass mein eigenes Spectroskop nicht genügende Dispersion habe, so wurde mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann ein stärkerer Apparat zur Verfügung gestellt. Zuerst benutzte ich zwei Prismen und als Lichtquelle zunächst electrisches Licht und sodann von einem Heliostaten reflectirtes Sonnenlicht. Die Dispersion war aber zu gross, um die Bänder deutlich unterscheiden zu können. Mit dem gleichen Erfolge wurde ein sehr schönes Gitter bei demselben Instrument benutzt. Weder bei Sonnenlicht noch bei electrischem Lichte konnte in der Stellung der beiden Bänder ein Unterschied entdeckt werden.

Propionsäure. (Nr. 14.) Ferner wurde Chromhydroxyd in Propionsäure gelöst. Die Farbe der Lösung war dieselbe, wie die derjenigen in Ameisensäure und Essigsäure. Das Absorptionsspektrum hat die gleiche Anzahl Bänder und zeigten diese dieselben Eigenschaften. Beim Vergleichen dieses Absorptionsspectrums mit dem, welches die Ameisensäurelösung gegeben, wurde gefunden, dass die dunklen Bänder viel leichter gemessen werden konnten und dass sie ein wenig nach dem rothen Theile des Spectrums verschoben waren. Die Messungen (14) für die zwei dunklen Bänder sind 729—717 und 676 bis 668. Das schwache Band liegt bei 707, während das andere schwache Band, welches schwieriger zu messen ist, bei 689 erscheint, also an derselben Stelle, wie bei der Ameisensäure, aber dies ist, so glaube ich, aus erwähntem Grunde zufällig und ich hatte den Eindruck, als ob das ganze Spectrum gleichmässig nach dem rothen Ende des Spectrums zu verschoben wäre.

Buttersäure. (Nr. 15.) Es wurde nun eine Lösung von Chromhydroxyd in Buttersäure benutzt. Die Lösung war bei Tageslicht grünlich-blau und bei Lampenlicht je nach der Dicke der untersuchten Flüssigkeit roth oder grün. Es ist bemerkens-

werth, dass die complicirten Säuren dieser Gruppe wenig Chromhydroxyd und nur sehr schwer auflösen. Die erhaltene Lösung gab ein mit dem von der Propionsäurelösung gegebenen identisches Absorptionsspectrum.

Isobuttersäure. Diese Säure löst Chromhydroxyd nicht so leicht auf, wie Buttersäure; dennoch wurde nach einiger Zeit eine genügend concentrirte Lösung erhalten, welche sowohl bei Tageslicht als auch bei Lampenlicht grün erschien. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung wurde sorgfältig mit demjenigen der Buttersäure verglichen. Es war das Absorptionsspectrum bei Isobuttersäure und bei Buttersäure identisch.

Valeriansäure. Diese Säure löst Chromhydroxyd nur sehr schwierig; dennoch wurde nach einiger Zeit eine zur Untersuchung taugliche Lösung erhalten. Die Farbe der Lösung war sowohl bei Tages- als auch bei Lampenlicht grün und gab ein den Lösungen anderer homologer Säuren analoges Spectrum; nur sind die Bänder weniger bestimmt, als dies bei den vorhergehend untersuchten Säuren der Fall war. Ein Vergleich dieses Absorptionsspectrums mit dem von der Lösung in Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure ergab, dass sich eine schwache, aber deutliche Bewegung aller Bänder nach dem rothen Ende des Spectrums hin zeigte, eine Erscheinung, die noch deutlicher bei der Lösung in

Heptylsäure wahrzunehmen ist. (Nr. 16.) Die Heptylsäure löst Chromhydroxyd nur schwierig auf; eine lange Digestion genügte, um eine Lösung zu erhalten, welche ein Absorptionsspectrum in einer Dicke von 2,5 Cm. zeigte. Die Lösung ist bei Tageslicht grün und bei Lampenlicht roth. Ihr Absorptionsspectrum ist — in Bezug auf die Absorptionsbänder und ihre relative Intensität — mit den von den anderen Säuren dieser Art gegebenen identisch; bei der Heptylsäurelösung jedoch liegen die Absorptionsbänder deutlich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums zu, als dies bei den vorhergehend erwähnten Säuren der Fall ist. Das Resultat zeigte sich noch deutlicher bei Anwendung eines anderen Spectroskopes mit grösserer Dispersion, welches Herr Dr. Acworth[1])

[1]) J. J. Acworth: Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten, Wied. Ann. 42, 371. 1891.

so liebenswürdig war, mir zu leihen, wofür ich ihm bestens danke.

Die Messungen mit meinem eigenen Instrumente an der Heptylsäure sind folgende (16). Die zwei dunklen Bänder liegen bei 732—719 und 681—674, die zwei schwächeren Bänder bei 708 und 695, es folgt dann ein breiter Absorptionsstreifen von 650—544 und continuirliche Absorption von 480 an. Die schwachen Bänder bei 708 und 695 sind nicht so deutlich ausgesprochen, als die zwei anderen dunklen Bänder. Dies gilt für alle Säuren dieser Reihe. Sie sind daher sehr schwierig zu messen, speciell wenn man mit einem schmalen Spalt arbeitet, um alles zu sehen. Für solch' schwache Absorptionsbänder wurden wiederholte Messungen angestellt, bis übereinstimmende Zahlen erhalten wurden.

In den vorhergehenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Lösung von Chromhydroxyd in fetten Säuren der Structur nach analoge Absorptionsspectra liefert, dass wir aber andererseits die Erscheinung haben, dass die Absorptionsbänder nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums hin in dem Maasse vorrücken, als das Molekulargewicht des untersuchten Körpers zunimmt. Der bekannte Unterschied jedoch in der Structur der Isobuttersäuremoleküle und der der Buttersäure scheint die Stellung der Absorptionsbänder nicht zu verändern. Ausserdem ist bemerkenswerth, dass die höheren Glieder der Säuren der aliphatischen Reihe, sobald sie Chromhydroxyd gelöst enthalten, weniger bestimmte und weniger dunkle Bänder geben, als die niederen Glieder. Die breite Absorption in dem grünen Theile des Spectrums dieser Chromverbindungen ist an ihren Rändern stets so unbestimmt, dass es unmöglich ist, zu sagen, ob sie sich wie die anderen Bänder verschiebt; indess ist es wohl wahrscheinlich, dass sie es thut.

Es ist zu beachten, dass das Salz einer in der Constitution und in fast jeder anderen Hinsicht von den fetten Säuren so verschiedenen Säure, wie es doch die Bernsteinsäure ist, ein Absorptionsspectrum giebt, welches in seinen Eigenschaften mit denen der Salze der Propion- und Buttersäure identisch ist, sobald es nur ähnlich behandelt wird.

Indess lieferten drei verschiedene Proben von Chromhydroxyd dasselbe Resultat; eine etwaige Zersetzung der Säure liess sich nicht nachweisen. Worin der Grund der auffallenden spectroskopischen Analogie liegt, vermag ich zunächst nicht anzugeben.

Es wurden ferner substituirte Chloressigsäuren als Lösungsmittel für das Chromhydroxyd benutzt, um zu sehen, ob auch diese ähnliche Absorptionsspectra liefern.

Es wurde Chromhydroxyd mit den concentrirten wässrigen Lösungen der Säure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt und die erhaltenen Lösungen so schnell als möglich mit dem Spectroskop untersucht, da die Salze sich leicht während der Untersuchung zersetzen. Die Absorptionsbänder sind sehr unbestimmt und können daher nur sehr schwer gemessen werden. Eine andere merkwürdige Eigenschaft ist die, dass die Lösungen bei Tageslicht alle eine deutlich blaue Farbe haben, während die Lösungen in den fetten Säuren grün waren.

Die Monochloressigsäurelösungen werden ohne Zweifel zersetzt, sobald man sie erhitzt, und nehmen dann eine grüne Farbe an. Das Absorptionsspectrum wird dann auch ein anderes und ist dem ähnlich, welches eine Lösung von Chromhydroxyd in Glycolsäure giebt. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösungen einige Zeit stehen lässt.

Folgendes sind die Ergebnisse der Messungen, welche ich von Lösungen des Chromhydroxyds in den einzelnen Säuren erhielt:

Monochloressigsäure (17). Continuirliche Absorption bis 740, Schatten bis 710, dann ein sehr schwaches Band von 698—686, ein breites Band von 655—504 und continuirliche Absorption von 480 an.

Dichloressigsäure (18). Continuirliche Absorption bis 740, Schatten bis 721, dann ein sehr schwaches unbestimmtes Band von 689—681, breite Absorption von 655—513 und continuirliche Absorption von 480 an.

Trichloressigsäure (19). Continuirliche Absorption bis 740, Schatten bis 714, ein sehr schwaches unbestimmtes Band von 701—674, breite Absorption von 655—509 und continuirliche Absorption von 480 an.

Wie die Absorptionsspectra zeigen, haben also die Salze dieser substituirten fetten Säuren mit Chromhydroxyd, im Gegensatz zu den fetten Säuren selbst, keinen verschiedenen Charakter, wenn sie nacheinander gleich behandelt werden. Ausserdem scheint mit zunehmendem successivem Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor das Absorptionsband in dem rothen Theile des Spectrums sich nach dem brechbareren Ende zu verschieben.

Chromchlorid. Ich habe ferner das Spectrum des Chromchlorids selbst mit den obigen verglichen, da es möglich erschien, dass bei der Behandlung mit Chloressigsäure sich diese Verbindung gebildet habe und eine Lösung von Chromchlorid bekanntlich in dem rothen Theile des Spectrums ein unbestimmtes Band liefert.

Es wurden gewöhnlich zwei getrennte Proben Chromchlorid dargestellt und ausserdem zwei sogenannte colloïde Chromchloride (colloïdales Chromoxydhydrat mit etwas Chromchlorid).

Von demselben Chromhydroxyd, welches bei den früheren Untersuchungen benutzt wurde, wurde ein Theil in Salzsäure gelöst und dsss Absorptionsspectrum untersucht. Zwei Proben Chromchlorid wurden aus dem Metall[1]) selbst hergestellt:

1. Durch Lösen des Metalles in Salzsäure.

2. Das Metall wurde vorsichtig 6 Stunden lang mit verdünnter Säure und dann mit Wasser gewaschen und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Alle diese Körper gaben dasselbe Spectrum (29):

Continuirliche Absorption bis 717, ein sehr schwaches unbestimmtes Band 704—689, einen Schatten, bei 653 beginnend, breite Asorption von 619—550 und continuirliche Absorption von 472 an.

Dieses Absorptionsspectrum ist dem von der Lösung von Chromhydroxyd in Monochloressigsäure gegebenen sehr ähnlich, Indessen rühren sie nicht von identischen Verbindungen her. denn erhitzt man die Monochloressigsäurelösung, so zersetzt sie sich und giebt ein total verschiedenes Absorptionsband

[1]) Von E. Merk, Darmstadt, bezogen.

während das des Chromchlorids durch Erhitzen nicht verändert wird.

Colloïdales Chromoxydhydrat (30). Dieses wurde dargestellt, indem man eine möglichst neutrale Lösung von Chromchlorid dialysirte. Nach einigen Monaten wurde das Chromoxydhydrat als schön grün gefärbte Lösung erhalten, welche durch Zusatz von Kochsalz leicht gelatinirt werden konnte. Das Absorptionsspectrum der colloïdalen Lösung war ähnlich, aber nicht identisch mit dem, welches die Chromchloridlösung gegeben hatte.

Bei dem colloïdalen Chromoxydhydrat lag das Absorptionsband in dem rothen Theile des Spectrums, sicher weiter nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums.

Die Messungen ergaben folgendes: Continuirliche Absorption bis 800 mit einem Schatten bis 750. Ein unbestimmtes Band von 710—695, dann ein Schatten bei 665, verbindend die breite Absorption von 621—544, und sodann continuirliche Absorption von 480. Die Bedeutung dieses Absorptionsspectrums soll später erörtert werden.

Tribromessigsäure (20). In concentrirter wässriger Lösung dieser Säure ist Chromhydroxyd sehr leicht löslich. Das Absorptionsspectrum ist ähnlich dem der Trichloressigsäure, aber das Absorptionsband in dem rothen Theile liegt näher dem brechbareren Ende des Spectrums. Die Messungen der Lösung in einer Schicht von 3 Cm. Dicke sind: Continuirliche Absorption bis 770, ein schwaches Band von 676—668, ein Schatten bei 653, welcher die breite Absorption von 610 bis 534 verbindet, und continuirliche Absorption von 459 an.

Glycolsäure (21). Diese Säure löst Chromhydroxyd leicht auf und giebt eine Lösung, welche bei Tageslicht blaugrün, bei Lampenlicht roth gefärbt ist. Das Absorptionsspectrum ist folgendes: Continuirliche Absorption bis 758, dann zwei Bänder, welche in dem Roth 723—714 und 706 bis 695 liegen. Sodann ein scharfer Schatten bei 670, welcher sich an die breite Absorption von 644—507 anschliesst, und sodann von 473 an continuirliche Absorption.

Milchsäure (22). Auch diese Säure löst Chromhydroxyd leicht auf. Die Lösung ist bei Tageslicht grün und bei Lampenlicht roth. Das von ihr gegebene Absorptionsspectrum

war ähnlich dem, welches mit der vorhergehenden Säure erhalten wurde.

Die Absorptionsbänder sind sehr unbestimmt und ihre Ränder undeutlich, daher schwierig zu messen. Das Absorptionsspectrum ist folgendes: Continuirliche Absorption bis 770, zwei sehr schwache und undeutliche Bänder, bei 721 und 707 gelegen, dann ein etwas deutlicheres und breiteres Band bei 676—665, sodann breite Absorption von 629—533 und continuirliche Absorption von 467 an.

Die Bänder 721 und 707 scheinen mehr dem weniger brechbaren Ende des Spectrums zu zu liegen, als dies bei der Glycolsäure der Fall ist. Aber die Verschiebung ist so gering, und die Bänder sind so undeutlich, dass es unmöglich ist, sie mit Bestimmtheit einzustellen.

Trichlormilchsäure (23). Es wurde zunächst eine gesättigte Lösung dieser Säure in kaltem Wasser hergestellt und Chromhydroxyd kalt darin gelöst. Die Lösung war sowohl bei Tageslicht als auch bei Lampenlicht roth. Die Absorptionsbänder sind auch in diesem Falle sehr undeutliche, nach wiederholten Messungen aber scheinen sie folgende Lagen zu haben: Continuirliche Absorption bis 721, zwei schwache Bänder, bei 710 und 674 gelegen, ein Schatten bei 655, welcher die breite Absorption von 610—526 verbindet und ununterbrochene Absorption von 483 an.

Diese Messungen, mit denen der Milchsäure verglichen, weisen darauf hin, dass sich die Absorptionsbänder ein wenig nach dem rothen Ende des Spectrums hin bewegt haben.

Phosphorsäure (24). Chromhydroxyd in einem Ueberschuss dieser Säure gelöst, gab eine schön grün gefärbte Lösung, welche ein in gewisser Hinsicht merkwürdiges Absorptionsspectrum gab. Es ist folgendes: Continuirliche Absorption bis 740, dann ein Band in der Mitte der theilweisen Absoption von 698—686, sodann ein Raum, frei von theilweiser Absorption, hierauf ein Band von 670—650, ein anderes Band von 639—621, theilweise Absorption bis 585 und endlich continuirliche Absorption von 471 an.

Das Eigenthümliche bei diesem Absorptionsspectrum ist, dass in dem grünen Theile die Absorption so klein ist. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Phosphorsäurelösung von

all' den anderen untersuchten Salzen des Chroms mit einer Ausnahme, der des Kaliumchromcyanids.

Aepfelsäure (25). Eine concentrirte wässrige Lösung dieser Säure löst Chromhydroxyd leicht auf. Die Lösung ist bei Tageslicht blau-röthlich, bei Lampenlicht roth und gab folgendes Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 729, dann ein Band von 707—695, einen dunklen Schatten bei 670, welcher die breite Absorption bei 644 verbindet und welch' letztere bei 498 endigt, und continuirliche Absorption bei 480.

Weinsäure (26). Das Absorptionsspectrum einer Lösung von Chromhydroxyd in dieser Säure ist bekannt, Th. Erhard (siehe daselbst) hat es gezeichnet. Meine Messungen ergaben: Continuirliche Absorption bis 800, ein sehr unbestimmtes Band von 707—695, ein Schatten von 668 an, welcher sich an die breite Absorption bei 639 anschliesst und bei 501 endigt, und continuirliche Absorption von 475 an.

Citronensäure (27). Eine concentrirte wässrige Lösung dieser Säure mit Chromhydroxyd benutzt, gab ein Absorptionsspectrum, welches in seiner Eigenschaft dem der Lösungen in den zwei vorhergehenden Säuren sehr ähnlich ist. Folgendes sind die Resultate der Messungen: Continuirliche Absorption bis 736 ein schwaches Band bei 707—698, ein Schatten bei 660, welcher die breite Absorption bei 629 verbindet und welcher bei 504 endigt, sodann continuirliche Absorption von 467 an.

Isäthionsäure (28). Eine 50procent. wässrige Lösung dieser Säure löste Chromhydroxyd ohne Schwierigkeit. Die Farbe der Lösung war bei Tageslicht bläulich-grün, bei Lampenlicht roth. Das Absorptionsspectrum war folgendes: Continuirliche Absorption bis 717, ein sehr unbestimmtes Band bei 695—668, breite Absorption von 653—506 und continuirliche Absorption von 480 an.

Die Absorptionsspectra der vorhergehenden Säuren sind durch die Unbestimmtheit der Absorptionsbänder in dem weniger brechbaren Theile charakterisirt und sie werden nach und nach an beiden Seiten so schwach, dass es ungemein schwierig ist, sie zu messen. Die durchgehende Aehnlichkeit dieser Absorptionsspectra gegenüber dem grossen Unterschied

der Constitution der zur Lösung benutzten Säuren lässt es möglich erscheinen, dass die Absorptionsspectra hauptsächlich durch Chromhydroxyd oder -oxyd bedingt wurden und nicht durch die Verbindung mit den als Lösungsmittel benutzten Säuren.

Lösungen von Chromoxysalzen mit Zusatz von Alkalihydroxyd.

Bekanntlich wird Chromhydroxyd bei Gegenwart von organischen Körpern, wie Zucker, Weinsäure etc., durch kaustisches Alkali nicht gefällt. Hieraufhin wurden einige Versuche angestellt, bei denen Lösungen von Chromhydroxyd in Citronen- und Weinsäure hergestellt und ein geringer Ueberschuss von kaustischem Kali zugefügt und dann das Absorptionsspectrum beobachtet wurde. Diese Lösungen gaben dasselbe Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 721, ein schwaches Band von 710—692, ein Schatten bei 665, welcher die breite, bei 547 endigende Absorption, bei 617 verbindet, und continuirliche Absorption von 473 an. (Nr. 31.)

Anstatt kaustischen Kalis wurde Ammoniaklösung angewandt, das resultirende Absorptionsspectrum war dasselbe. Bei anderen Versuchen wurden verschiedene Chromsalze zur Untersuchung verwandt; Chromchlorid und Chromsulfat wurden mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kandiszucker, Glycerin und Weinsäure untersucht. Ein Theil dieser Lösung wurde mit einem geringen Ueberschuss von kaustischem Kali, ein anderer Theil mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit versetzt. Die Absorptionsspectra unterschieden sich in beiden Fällen von den zuletzt gefundenen nicht. Chromhydroxyd in einem Ueberschuss kaustischen Kalis gelöst, gab dasselbe Absorptionsspectrum und endlich gab durch kaustisches Kali frisch gefälltes und dann in Wasser suspendirtes Chromhydroxyd ebenfalls dasselbe Absorptionsspectrum (31). Es kann nun kaum zweifelhaft sein, dass das obige Absorptionsspectrum von Chromhydroxyd herrührt, wie erwartet wurde. Es stimmt genau mit dem überein, welches durch eine Lösung von colloïdalem Chromchlorid erhalten wurde, ausserdem auch recht gut mit den von der Citronen-, Wein- und Aepfelsäurelösung gegebenen Absorptionsspectren übereinstimmt. Es erscheint

daher wahrscheinlich, dass in diesem und vermuthlich auch in anderen Fällen die Säuren nicht vermögen, die Absorptionsspectra zu modificiren, welch' letztere daher entweder durch Chromhydroxyd oder Chromoxyd, welche in den verschiedenen untersuchten Lösungen vorhanden sind, erzeugt werden.[1]) Es muss ausserdem bemerkt werden, dass das Band 710—692 des Chromhydroxyds in den meisten der untersuchten Chromsalze als Schimmer vorhanden ist, wie Tabelle I, Columne 2 dies wiedergeben soll. Einige Mal erscheint es als ein breites Band, wie dies beim Chromhydroxyd der Fall ist, einige Mal als ein schwaches, schmales, gelegentliches Band, wie bei der Reihe der fetten Säuren, und einige Mal endlich als ein dünnes, scharfes und äusserst dunkles Band, wie beim Chromoxalat, während es bei den substituirten Chloressigsäuren etwas nach dem brechbareren Ende des Spectrums zu verschoben ist.

Absorptionsspectrum einer Lösung der sogenannten Ueberchromsäure. (Nr. 32.)

Es wurden nun noch andere Verbindungen des Chroms untersucht, welche eine von den vorhergehenden vollständig verschiedene Constitution haben, um zu sehen, wie weit ihre Absorptionsspectra von denen der vorhergehend untersuchten Verbindungen abweichen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung der schön blau gefärbten Verbindung, der sogenannten Ueberchromsäure, durch Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung von Chromsäure hergestellt. Die Verbindung war so unbeständig, dass ich grosse Schwierigkeiten hatte, eine Beobachtung anzustellen, speciell war dies der Fall in Lösungen von solch' einer Concentration, um in solcher Dicke von 3—4 Cm. ein Absorptionsspectrum zu erhalten. Als ich jedoch eine verdünntere Lösung benutzte und die Dicke bis 10 Cm. vergrösserte, war ich im Stande, die Bänder mit folgendem Resultat zu zu messen: Continuirliche Absorption bei 740, dann zwei be-

[1]) Vor Vollendung obiger Arbeit hat Recoura (Compt rend. 112, 1439) durch thermische Methoden gezeigt, dass ein grünes basisches Sulfat $2Cr_2O_3 5SO_3$ in Lösung existirt, wenn das blaue Sulfat durch Erhitzen in das grüne Salz umgewandelt worden ist, und dass auch dieses Salz nicht im Stande ist, eine weitere Quantität Säure zu binden.

stimmte, bei 689—674 und 653—639 gelegene Bänder, breite Absorption bei 613—544 und continuirliche Absorption von 448 an (32).

In einer dickeren Schicht oder in einer concentrirteren Lösung grenzen die zwei Bänder in dem rothen Theile an die Absorption auf der anderen Seite, sodass dort ein schmales Band rothen Lichtes von 674–653 durchgelassen wird, auch die Absorption in dem grünen wird etwas breiter, während das blaue Licht durchgelassen wird.

Diese blaue Verbindung löst sich bekanntlich in Aether, diese Lösung war aber so unbeständig, dass ich ausser Stande war, Messungen anzustellen: ihr Absorptionsspectrum schien jedoch dem der wässrigen Lösung gleich zu sein.

Einige Salze der Chromammoniumbasen.

Zum Zwecke dieser Untersuchung waren mir einige Körper der Salze der Chromammoniumbasen zur Verfügung gestellt. Ich habe dieselben, die in der chemischen Constitution von den vorhergehend untersuchten Chromverbindungen so sehr abweichen, spectroskopisch untersucht. Chemisch sind diese Salze Gegenstand verschiedener Forschungen Jörgensen's[1]) gewesen.

Die Salzlösungen wurden im Dunkeln hergestellt, da bekanntlich das Licht viele dieser Körper zersetzt.

Chloropurpureochromchlorid: (33).

$$Cl_2[Cr_2 10NH_3]Cl_4.$$

Zunächst wurde dieses Salz untersucht. Es wurde in der Kälte eine wässrige Lösung hergestellt von der eine 10 Cm. dicke Schicht benützt wurde. Diese gab continuirliche Absorption bis 695, ein schmales Band bei 674, welches scharfe Ränder hat, aber nicht sehr dunkel ist, und sodann continuirliche Absorption von 585 an. Bei Anwendung der dünneren Schicht der Lösung — 2 Cm. dick — wurde die letzte Absorption geschwächt. Sie begann bei 545 als ein schmaler Schatten und erreichte nach und nach ein Maximum bei 474, wo sie aufhörte. In der dünneren Schicht jedoch war

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 105; [2] 25, 321; [2] 42, 206; [2] 44, 63.

das Band 674 nicht länger sichtbar und die ununterbrochene Absorption begann bei 415 (34).

Xanthochromchlorid $(NO_2)_2[Cr_2 10 NH_3]Cl_4$. (Nr. 35 u. 36.)

Von einer wässrigen Lösung dieses Salzes wurde eine Schicht von 15 Cm. Dicke untersucht (35). Sie gab continuirliche Absorption bis 698, ein schmales, scharfes Band bei 674 und sodann continuirliche Absorption mit einem Schatten, bei 585 beginnend, bei 572 aber dunkel werdend.

In einer dünneren Schicht — $2^1/_2$ Cm. — spaltet sich die letzte Absorption, sie beginnt als ein Schatten bei 544, erreicht dann nach und nach ein Maximum und endigt bei 444; das blaue Licht, welches durchgelassen wird, ist etwas verdunkelt. Diese Wirkungen sind ohne Zweifel auf die Anwesenheit der NO_2-Gruppe in dem Salz zurückzuführen. In der dünneren Schicht fehlte das schmale Band 674 und die continuirliche Absorption begann bei 414.

Rhodo-Chromchlorid: $(OH)[Cr_2 10 NH_3]Cl_5 + H_2O$. (37).

Die wässrige Lösung dieses Salzes hat eine schön rosenrothe Farbe. Eine 15 Cm. dicke Schicht der Lösung ergab continuirliche Absorption bis 740, einen Schatten bis 704, dann ein schmales scharfes, aber nicht dunkles Band bei 674, sodann zwei scharfe Linien, welche sehr dicht aneinander waren, sodass man geneigt war, sie für ein einziges Band bei 663 und 660 zu halten. Es folgt nun ein ein wenig breiteres, aber nicht so dunkles und nicht so bestimmtes Band als die anderen bei 650 und continuirliche Absorption von 599 an.

Eine dünnere Schicht — $2^1/_2$ Cm. dick — gab continuirliche Absorption bis 800 mit einem Schatten bis 704. Die vier vorhergehend erwähnten Bänder waren in dieser Dicke nicht sichtbar, dagegen die breite Absorption von 546—473 und continuirliche Absorption von 413 an.

Luteochromnitrat: $[Cr_2 12 NH_3](NO_3)_6$. (39).

Eine wässrige Lösung dieses Salzes von 15 Cm. Dicke gab ein von den vorhergehenden völlig verschiedenes Absorptionsspectrum: Continuirliche Absorption bis 701, welche sich an

das erste Band bei 683 anschliesst. Dann folgen drei schmale, scharfe Bänder bei 660, 650 und 631. Das letzte ist ein wenig breiter, als die ersteren. Dann ein Schatten bei 599, an welchen sich die continuirliche Absorption bei 536 anschliesst.

In einer dünneren Schicht der Lösung — $2^1/_2$ Cm. — verschwinden alle diese Bänder und es erscheint dann nur die continuirliche Absorption von 510 an.

Chloropurpureocobaltchlorid (41).

Eine 15 Cm. dicke Schicht der Lösung dieses Salzes gab keine Absorptionsbänder, sondern nur continuirliche Absorption. Eine $2^1/_2$ Cm. dicke Schicht der Lösung jedoch gab continuirliche Absorption bei 710, eine breite Absorption von 571—467 und continuirliche Absorption von 414 an. Dieses Salz verhält sich daher nicht wie die anderen Salzen der Chromammoniumbasen, da es keine Absorptionsbänder in dem rothen Theile des Spectrums giebt.

Es scheint, als ob die Verbindungen Chloropurpureochromchlorid, Xanthochromchlorid und Rhodochromchlorid das Band 674 alle in Schichten von grösserer Dicke der Lösung geben. Diese Salze enthalten alle das Radikal $Cr_2 10 NH_3$ und es würde daher scheinen, als ob dieses Band diesem Radical angehöre. Für die Verbindung Luteochromnitrat ist es nicht vorhanden, diese enthält das Radical $Cr_2 12 NH_3$. Ausserdem erscheinen die Bänder 660 und 650, welche im Luteochromnitrat vorkommen, auch in genau derselben Stellung im Rhodochromchlorid. Nach der gewöhnlich angenommenen Formel dieser Körper ist es nicht ganz augenscheinlich, warum dies der Fall ist, man müsste denn annehmen, dass ein Theil ihrer Moleküle dieselbe Structur hat.

Einige Doppelcyanide des Chroms und Cobalts.

Kaliumchromcyanid: $K_6Cr_2(CN)_{12}$. (40.) — Eine wässrige Lösung dieses Salzes hat in einer Schicht von 15 Cm. Dicke eine gelbe Farbe. Sie giebt ein Absorptionsspectrum das für die Chromverbindungen einzig in seiner Art ist: Continuirliche Absorption bis 710, dann vier Bänder bei 545—542, 531—525,

520 — 518, 507 — 505 und ununterbrochene Absorption von 476 an.

Ich habe bei keiner anderen Verbindung des Chroms ein diesen Bändern analoges Band erhalten; ausserdem giebt dieses Salz nicht die breite Absorption in dem grünen Theile des Spectrums, welche für die meisten anderen Chromverbindungen so charakteristisch ist.

Kaliumcobaltcyanid: $K_6Co_2(CN)_{12}$. Eine concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes wurde benutzt. Sie gab weder Absorptionsbänder, noch erschien bei ihr die breite Absorption in dem grünen und blauen Theile des Spectrums, welche, wie bekannt, für die Cobaltsalze so charakteristisch ist.

Resultate der Untersuchungen.

1. Die Absorptionsspectren der untersuchten Salze von der Formel $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ sind dieselben, wenn sie in Lösung und wenn sie in festem Zustande verglichen werden. Das Absorptionsspectrum in festem Zustande unterscheidet sich jedoch von dem Absorptionsspectrum desselben Salzes in Lösung dadurch, dass die Bänder in dem ersten Falle nach dem weniger brechbaren Ende zu verschoben sind.

2. Chromoxalat wurde erhalten, analysirt und sein Absorptionsspectrum aufgezeichnet, wobei gezeigt wurde, dass dieses von dem der Doppelsalze verschieden ist.

3. Eine Lösung von Chromoxalat mit einem kleinen Ueberschuss von Oxalsäure gab (a) dasselbe Absorptionsspectrum, wie eine Lösung von Croft's Salz — $K_2Cr_2 4C_2O_4$ — während sie (b) mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure ein Absorptionsspectrum giebt, welches mit dem der Salze $M'_6Cr_2 6C_2O_4$ identisch ist; das Versuchsresultat lässt ausserdem erkennen, dass eine den obigen Salzen analoge Wasserstoffverbindung in Lösung existirt.

4. Die entsprechend zusammengesetzten Oxalate des Eisens, Mangans und Cobalts geben keine analoge Absorptionsspectra.

5. Ein in der Zusammensetzung zu den correspondirenden Oxalsäureverbindungen analoges Salz der Malonsäure wurde dargestellt. Es wurde analysirt und für seine Zuzammensetzung die Formel $K_6Cr_2 6C_3H_2O_4 + 6H_2O$ gefunden. Seine Eigenschaften und sein Absorptionsspectrum sind beschrieben worden.

Ein analoges Salz der Bernsteinsäure liess sich sich nicht darstellen.

6. Die Absorptionsspectra von Chromhydroxyd, das in verschiedenen organischen Säuren gelöst wurde, sind aufgezeichnet, verglichen und ihre Beziehungen zum Chromhydroxyd gezeigt worden.

7. Die von der Lösung des Chromhydroxyds in fetten Säuren gegebenen Absorptionsspectra sind in ihrem Charakter ähnlich, die Absorptionsbänder aber sind nach dem weniger brechbaren Ende zu verschoben, wenn das Molekulargewicht der Säuren wächhst.

8. Das Band 710—692 ist in allen untersuchten Chromverbindungen, ausgenommen beim Kaliumchromcyanid, vorhanden, liegt aber nicht immer an ganz identischen Stellen.

9. Die breite Absorption in dem Grün — in der Nähe von 650—550 — ist in allen Chromverbindungen vorhanden; einige Mal ist sie mehr nach dem rothen Ende des Spectrums zu, so, wenn Chromhydroxyd in überschüssiger Phosphorsäure gelöst wird, einige Mal mehr nach dem blauen Ende zu, so bei den Salzen der Chromammoniumbasen, verschoben; beim Kaliumchromcyanid endlich erscheint sie als eine Reihe von Bändern.

10. Es ist gezeigt worden, dass die die Gruppe ($Cr_2 10 NH_3$) enthaltenden Salze bei 674 ein Absorptionsband geben; in der That tritt dieses bei Chloropurpureochromchlorid, Xanthochromchlorid und Rhodochromchlorid auf, welche sämmtlich die Gruppe ($Cr_2 10 NH_3$) enthalten. Dagegen enthält Luteochromnitrat nicht diese Gruppe, sondern ($Cr_2 12 HN_3$) und zeigt auch nicht das eben erwähnte Absorptionsband.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann meinen besten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Hilfe bei derselben.

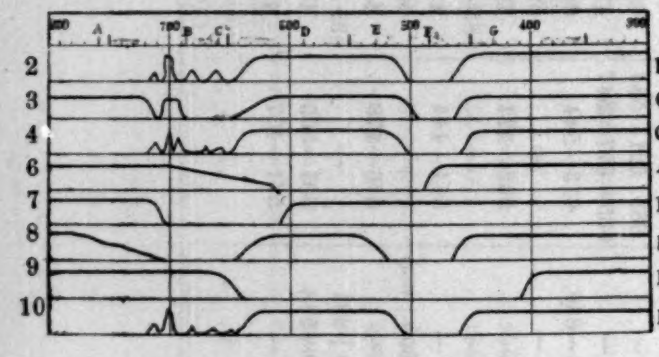
London, December 1891.

Tabelle I.

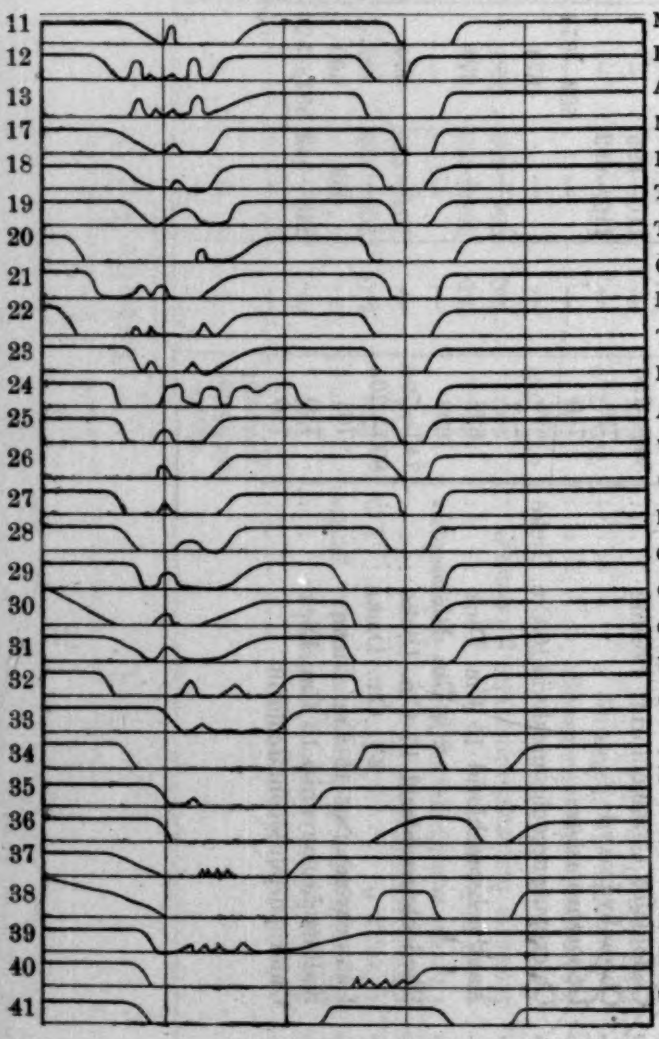
	Continuirliche Absorpt.	1	2	3	4	5	Continuirliche Absorpt.
1. Krystallisirtes Kaliumchromoxalat . . .	800	717	710—704	683	663	660—518	434
2. Krystallisirtes Kaliumchromoxalat, gesät-Lösung	820	710	704—698	681	663	642—508	474
3. Chromoxalatlösung	714	—	704—689	—	653	610—503	471
4. Chromoxalatlösung mit einem Ueberschuss von Oxalsäure	800	710	704 | 695	681	663	650—505	471
5. Rothes Kaliumchromoxalat. Lösung .	800	710	704 | 695	681	663	633—502	467
6. Ammonium-Eisenoxalat, Lösung . . .	698. 623	—	—	—	—	—	489
7. Kaliummanganoxalatlösung	704	—	—	—	—	—	601
8. Kaliumcobaltoxalatlösung	770. 710	—	—	—	—	657—543	469
9. Kaliumkupferoxalat	639	—	—	—	—	—	411
10. Kaliumchrommalonat	—	714	701	681	660	655—507	465
Auflösung des Chromhydroxyds in der wässrigen Lösung folgender Säuren:							
11. Malonsäure	714	—	695—689	—	—	655. 623—503	464
12. Bernsteinsäure	740	727—715	707	693	679—670	655. 644—537	498
13. Ameisensäure	800	721—714	704	689	674—666.	650. 611—544	470
13a. Essigsäure	800	721—714	704	689	676—668	648—549	483
14. Propionsäure	800	729—717	707	689	676—668.	655. 641—544	494
15. Buttersäure	800	729—717	707	689	676—668	644—544	480
15a. Isobuttersäure	800	729—717	707	689	676—668	644—544	482
15b. Valeriansäure	800	730—718	707	692	677—669	650—517	484
19. Trichloressigsäure	740. 714	—	701—674	—	—	655—509	480
20. Tribromessigsäure	770	—	—	—	676—668	653. 610—534	459
21. Glycolsäure	758	728—714	706—695	—	—	670. 644—507	473

15.	Buttersäure	800	729—717	707	689	676—668	644—544	480
15a.	Isobuttersäure	800	729—717	707	689	676—668	644—544	482
15b.	Valeriansäure	800	730—718	707	692	677—669	650—517	484
19.	Trichloressigsäure	740. 714	—	701—674	—	—	655—509	480
20.	Tribromessigsäure	770	—	—	—	676—668	653. 610—534	459
21.	Glycolsäure	758	723—714	706—695	—	—	670. 644—507	473
22.	Milchsäure	770	721	707	—	676—665	629—533	467
23.	Trichlormilchsäure	721	—	710	—	674	655. 610—526	483
24.	Phosphorsäure	740	—	698—686	—	670—650	639. 621	471
25.	Aepfelsäure	729	—	707—695	—	—	670. 644—498	480
26.	Weinsäure	800	—	707—695	—	—	668. 639. 501	475
27.	Citronensäure	736	—	707—698	—	—	660. 629. 504	467
28.	Isäthionsäure	717	—	695—668	—	—	653—506	480
29.	Chromchloridlösung	717	—	704—689	—	—	653. 619. 550	472
30.	Colloidales Chromchlorid; Lösung	800—750	—	710—695	—	—	665. 621—544	480
31.	Chromhydroxyd	721	—	710—692	—	—	665—617—547	473
32.	Ueberchromsäure	740	—	—	689—674	653—639	613—544	448
33.	Chloropurpureochromchlorid 10 Cm. Dicke	695	—	—	674	—	—	585
34.	„ 2 „ „	717	—	—	—	—	545—474	415
35.	Xanthochromchlorid 15 Cm. Dick	698	—	—	674	—	—	585—572
36.	„ $2^1/_2$ Cm. Dicke	698	—	—	—	—	544—444	414
37.	Rhodochromchlorid 15 Cm. Dicke	740—704	—	—	674	663 | 660 | 650	—	599
38.	„ $2^1/_2$ Cm. Dicke	800—704	—	—	—	—	546—473	413
39.	Leutochromnitrat 15 Cm. Dicke	701	—	683	660	650 | 631	—	599—536
40.	Kaliumchromcyanid 15 Cm. Dicke	710	—	545—542	531—525	520—518	507—505	476
41.	Chloropurpureocobaltchlorid	710	—	—		—	571—467	414

Tabelle II.



Chromhydroxyd, gelöst in den folgenden Säuren:

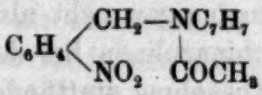


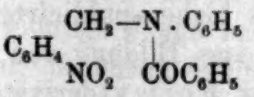
Ueber die Bildung der „Dihydrochinazoline“ und einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung;

von

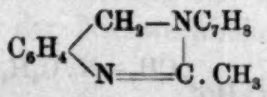
O. Widman.

Vor 7 Jahren theilten Lellmann und Stickel[1]) mit, dass die von ihnen dargestellten Verbindungen, o-Nitrobenzylacet-p-toluid und o-Nitrobenzylbenzanilid:

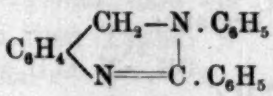




bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anhydrobasen, nach den Formeln:



und



zusammengesetzt, übergehen.

Als ich, zusammen mit H. G. Söderbaum[2]), einige Jahre später die Versuche Lellmann's und Stickel's wiederholte, fanden wir, dass die Körper, welche diese Forscher als Anhydrobasen beschrieben haben, in der That eine ganz andere Zusammensetzung hatten, dass o-Nitrobenzylacettoluid unter Abspaltung der Acetylgruppe in o-Amidobenzyl-p-toluidin übergegangen war, dass o-Nitrobenzylanilid zu o-Amidobenzylbenzanilid reducirt worden war, dass also keine Condensation bei dem genannten Reductionsprocesse stattgefunden hatte. Eine Anhydridbildung trat übrigens auch nicht ein, als die Reduction mit anderen Reductionsmitteln, wie Zink und Essigsäure oder Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur ausgeführt wurde. In diesen beiden Fällen trat indessen die Acetylgruppe nicht heraus, sondern statt o-Amidobenzyltoluidin wurde o-Amidobenzylacet-p-toluid erhalten. Die Richtigkeit dieser unserer Beobachtungen ist später von Lellmann[3]) selbst anerkannt worden.

Im Gegensatz zu diesen o-Nitrobenzylverbindungen gehen verschiedene andere bei der Reduction leicht in isomere Anhydride, „Dihydrochinazoline“, über.

---

[1]) Ber. 19, 1604. [2]) Das. 23, 2187. [3]) Das. 24, 718.

So fand Paal, gemeinschaftlich mit M. Busch[1]) oder Fr. Krecke[2]), dass dies nicht nur mit Nitrobenzylformanilid und o-Nitrobenzyl-o- und p-formotoluid, sondern auch mit mit o-Nitrobenzylacetanilid der Fall ist.

Ebenso haben Gabriel uud Jansen[3]), welche o-Nitrobenzylderivate von Formamid, Acetamid und Acetmethylamid untersuchten, gezeigt, dass zwar nicht die beiden letzteren, wohl aber das o-Nitrobenzylformamid bei der Reduction direct in Anhydrobase übergeht.

Aus bisher publicirten Untersuchungen geht also hervor:

1. dass Bildung von Dihydrochinazolinen bei der Reduction aller Formylderivate ohne Ausnahme stattfindet,

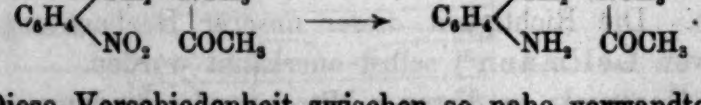
2. dass aber von den Acetyl- und Benzoylderivaten nur das o-Nitrobenzylacetanilid bei der Reduction die Anhydrobase ergiebt:

o-Nitrobenzylacetanilid

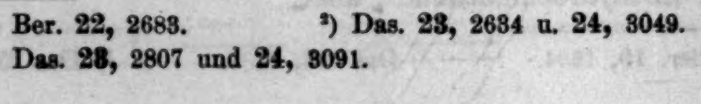
während die Uebrigen lediglich zu entsprechenden Amidoderivaten reducirt werden:

o-Nitrobenzylacet-p-toluid

o-Nitrobenzylbenzanilid



o-Nitrobenzylacetamid



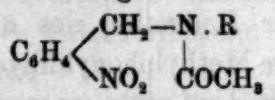
Diese Verschiedenheit zwischen so nahe verwandten Verbindungen, wie einerseits o-Nitrobenzylacetanilid, anderer-

[1]) Ber. 22, 2683. [2]) Das. 23, 2634 u. 24, 3049.
[3]) Das. 23, 2807 und 24, 3091.

seits o-Nitrobenzylacet-p-toluid und o-Nitrobenzylbenzanilid hat Paal und Krecke[1]) zu dem Schlusse veranlasst, „dass scheinbar geringfügige Unterschiede in der Constitution, die bei vielen Reactionen gar nicht zum Vorschein kommen, in gewissen Fällen den Verlauf eines chemischen Prozesses in hohem Maasse zu beeinflussen vermögen" — sie erscheint aber höchst sonderbar und macht ein eingehenderes, vergleichendes Studium von dem Reactionsverlaufe in den beiden Fällen wünschenswerth, zumal da ein solches Studium die in sowohl practischer als theoretischer Hinsicht wichtige Frage nach den Bedingungen für innere Anhydridbildung berühren würde.

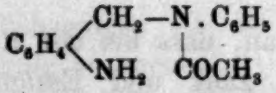
Ueber eine dahin zielende Arbeit habe ich unten Bericht zu erstatten.

Die Untersuchung hat zunächst ergeben, dass die bei der Reduction der Nitroverbindungen von dem Typus:

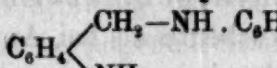


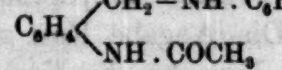
stattfindende Reaction eine sehr complicirte ist, davon abhängend, dass das immer zunächst gebildete normale Amidoderivat von der anwesenden Salzsäure leicht angegriffen wird, so dass nicht weniger als drei verschiedene Produkte ausser dem Amidoderivate selbst entweder zusammen oder jedes für sich entstehen können.

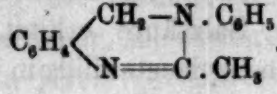
Behandelt man z. B. das o-Amidobenzylacetanilid:



mit Salzsäure, so kann man folgende drei Körper erhalten:

o-Amidobenzylanilin:  ,

o-Acetamidobenzylanilin:  und

Benzomethylphenyldihydrodiazin[2]) (Methylphenyldihydrochinazolin):  .

[1]) Ber. 24, 3050.

[2]) Bezüglich der Nomenclatur siehe dies. Journ. [2] 38, 185; 45, 200 und Ber. 22, 1670.

Reducirt man also das o-Nitrobenzylacetanilid mit Zinn und Salzsäure, so kann man je nach Temperatur und Concentration diese 4 verschiedenen Verbindungen erhalten.

Unter solchen Verhältnissen ist es nicht befremdend, dass verschiedene Forscher vorher zu verschiedenen, einander widersprechenden Ergebnissen gelangt sind, welche, da die Untersuchungen mit verschiedenen Verbindungen ausgeführt sind, zu irrigen Schlussfolgerungen, wie z. B. der eben angeführten Aeusserung von Paal und Krecke, Anlass gegeben haben.

Die Sache verhält sich in der That so, dass eine Verschiedenheit zwischen den Phenyl- und p-Tolylreihen gar nicht existirt, sondern dass die Nitrophenylverbindung ebenso gut als die Nitrotolylverbindung zu dem Amidoderivat reducirt wird und dass das p-Tolylderivat ebenso gut als die Phenylverbindung zu Anhydrobase condensirt werden kann. Dass Paal und Krecke bei der Reduction des o-Nitrobenzylacetanilids mit Zinn und Salzsäure Methylphenyldihydrochinazolin erhielten, hing in der That nur von einer secundären Einwirkung der Salzsäure auf das zunächst gebildete Amidoderivat ab, trotzdem dass diese Forscher eine solche Annahme für nicht statthaft erklärt haben.[1])

Paal und Krecke haben übrigens auch den Verlauf anderer Reactionen und in Zusammenhang damit die Constitution gewisser von ihnen selbst dargestellten Verbindungen unrichtig aufgefasst.

Sie geben z. B. an, dass bei der Reduction des o-Nitrobenzylacetanilids mit Zink und Essigsäure das „Methylphenyldihydrochinazolin“ gebildet wird und zwar in noch besserer Ausbeute als bei Anwendung von Zinn und Salzsäure. Dies ist aber keinesweges zutreffend, denn bei dieser Reaction entsteht gar keine Anhydrobase, sondern nur normales Amidoderivat. Die Angabe lässt sich indessen leicht erklären, da Paal und Krecke die Verbindung „als salzsaures Salz isolirten.“ Vermuthlich haben sie beim Bereiten des Salzes mit verdünnter Salzsäure erhitzt und dadurch die Umwandlung des Amidobenzylacetanilids in Chinazolinderivat zufälliger Weise und ohne eigenes Vorwissen veranlasst.

---

[1]) Ber. 24, 3050.

Die Aeusserung derselben Forscher, dass „das salzsaure o-Amidobenzylacetanilid sowohl in Lösung als in festem Zustande durchaus beständig ist“, kann etwas befremdend erscheinen, da diese Verbindung in der That gegen Einwirkung von Salzsäure sehr empfindlich ist; die Angabe ist aber leicht erklärlich, weil die Verbindung, welche Paal und Krecke als o-Amidobenzylacetanilid auffassten, nicht diese Constitution besitzt, sondern o-Acetamidobenzylanilin ist, in Bezug auf welche die Angabe, mindestens betreffend die gewöhnliche Temperatur, richtig ist.

Eine von den oben schon angedeuteten Reactionen dürfte eine etwas grössere Aufmerksamkeit beanspruchen können. Es ist ein neuer Fall von molekularer Umlagerung, welche eintritt, wenn die fraglichen Amidoderivate mit Salzsäure längere Zeit in Berührung gelassen werden. Hierbei wandert die Acetylgruppe von dem einen Stickstoffatome zu dem anderen:

Die Reaction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, ist von keiner Nebenreaction begleitet und wird sowohl von äusserst verdünnter als von starker Chlorwasserstoffsäure bewirkt. Sie ist in drei Fällen ($R=C_6H_5$, $C_6H_4.CH_3$ und C_6H_4Br) beobachtet worden. Betreffend die Ursache der eigenthümlichen Reaction kann ich keine bestimmte Meinung aussprechen. Möglicherweise ist sie in Raumverhältnissen innerhalb der Moleküle zu suchen.

Ich gehe nun zu einer Beschreibung der experimentellen Untersuchung über. Sie hat drei verschiedene Reihen umfasst, nämlich Derivate von o-Nitrobenzylanilin, -p-toluidin und -p-bromanilin. Im Anfange dieser Untersuchung, welche mit nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft gewesen ist, kamen manche räthselhafte Beobachtungen vor, und ehe ich noch den Schlüssel zur Lösung der Räthsel gefunden hatte, fand ich Anlass, die Derivate einer schwächeren, übrigens gleich constituirten Base in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Als solche wählte ich das p-Bromanilin. Aus diesem Grunde sind die p-Bromanilinderivate dargestellt worden, welche unten beschrieben sind.

o-Nitrobenzyl-p-bromanilin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 . NH . C_6H_4Br\\NO_2\end{cases}$$

1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid wurde mit 4 Thln. p-Bromanilin $^3/_4$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Das erstarrte Produkt wurde wiederholt mit erwärmter Essigsäure gewaschen, wobei ein Oel ungelöst blieb, das beim Zusatze von Salzsäure in ein festes Hydrochlorat überging. Dieses wurde in kochender Essigsäure gelöst, durch Filtriren von ein wenig schwarzer Substanz befreit und dann einige Male umkrystallisirt. Schliesslich wurde die heisse Essigsäurelösung in überschüssige Natronlauge eingegossen, und das dabei abgeschiedene, bald erstarrende, rothe Oel aus Alkohol krystallisirt.

Das o-Nitrobenzyl-p-bromanilin scheidet sich aus Alkohol in schönen, gelben, glasglänzenden Prismen oder länglichen vierseitigen Tafeln, oft mit abgeschnittenen Ecken, ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°–85°.

Diese, wie verschiedene andere, diesem Gebiete angehörige Krystalle sind in dem hiesigen, unter Professer Hj. Sjözren's Leitung stehenden mineralogischen Institute von Hrn. O. Nordenskjöld untersucht worden. Er hat darüber folgendes mitgetheilt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}9437 : 1 : (1{,}19)$

$\beta = 88° 41' 40''$.

Beobachtete Formen: oP (001), ∞P (110), $\infty P\infty$ (010), $P\infty$ (011) und vielleicht $\infty P\infty$ (100).

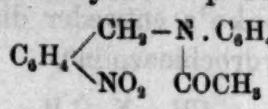
Die Flächen der Prismazone, ausser $\infty P\infty$, sind sehr wohl ausgebildet und glänzend, auch oP deutlich. Die Flächen des Domas $P\infty$ dagegen sehr gekrümmt, weshalb die c-Achse nur approximativ bestimmt werden konnte.

Der Auslöschungswinkel betrug 27° gegen die Verticalachse.

Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{13}	156	50,82	51,12 %
H_{11}	11	3,58	3,87 „
N_2	28	9,12	9,22 „
O	32	10,42	—
Br	80	26,06	25,92 „
	307	100,00	

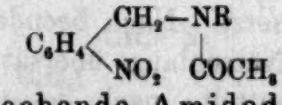
o-Nitrobenzylacet-p-bromanilid:



Die eben beschriebene Verbindung wurde eine Stunde lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und dann die Lösung im Wasserbade verdampft. Nach dem Erkalten erstarrt der neue Körper leicht. Er ist in Aether fast unlöslich und sogar in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in rein weissen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, die bei 137°—138° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2BrO_3$:	Gefunden:
C	51,58	51,90 %
H	3,73	4,23 „
N	8,02	8,08 „.

I. Bei der Reduction der Verbindungen:



entstehen entsprechende Amidoderivate, nicht condensirte Basen (Dihydrochinazoline).

Schon vor 2 Jahren haben Söderbaum und ich gezeigt, dass o-Nitrobenzylacet-p-toluid bei der Reduction in o-Amidobenzylacet-p-toluid übergeht. Die Reduction wurde mit Zink und Salzsäure in kalt gehaltener, alkoholischer Lösung ausgeführt.

Das Amidobenzylacet-p-toluid schmilzt, wie schon früher (a. a. O.) mitgetheilt, bei 99° und krystallisirt in prachtvollen, farblosen Krystallen. Hr. O. Nordenskjöld hat diese gemessen und darüber folgendes mitgetheilt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 3{,}2782 : 1 : 3{,}4156$,

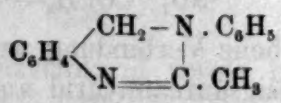
$\beta = 79° 33'$.

Beobachtete Formen: oP (001), ∞P (110), ∞P∞ (100), P∞ (101) und $^1/_2$P (112).

Ausgezeichnet wohl ausgebildete Krystalle mit glatten, spiegelnden Flächen.

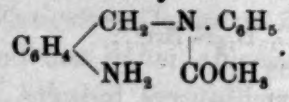
Als ich nun das o-Nitrobenzylacetanilid nach der-

selben Methode reducirte, erwartete ich auf Grund der Angaben Paal's und Krecke's entweder direct die condensirte Base, „Methylphenyldihydrochinazolin“,



oder mindestens das von ihnen beschriebene, bei 126°—127° schmelzende „o-Amidobenzylacetanilid“ zu bekommen. Ich erhielt indessen keine von diesen beiden, sondern eine ganz andere Verbindung, nämlich das wirkliche

o-Amidobenzylacetanilid:



o-Nitrobenzylacetanilid wurde in Portionen von 3 Grm. in einem Gemisch von 20 Ccm. Alkohol und 30 Ccm. verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,12) gelöst, die Lösung in Schnee abgekühlt und unter stetigem Kühlen mit 4 Grm. Zinkstaub langsam versetzt. Nach beendeter Reaction wurde filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform dreimal ausgeschüttelt, nach dessen Abdestilliren ein farbloses Oel zurückblieb, das bei der ersten Bereitung erst nach 1 bis 2 Monaten erstarrte. Die Verbindung konnte dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden und schied sich dabei in farblosen, kleinen Tafeln oder mehrflächigen, kurzen Krystallen ab, die bei 80°—81° constant schmolzen. — Die Ausbeute ist quantitativ.

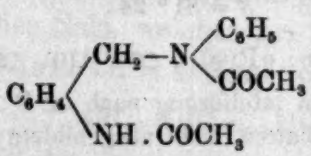
Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Reduction mit Zink und Essigsäure. Ganz reines o-Nitrobenzylacetanilid wurde in 50procent. Essigsäure gelöst, und die Lösung unter Kühlung mit 2 Thln. Zinkstaub versetzt. Nach 24 Stunden wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform extrahirt. Das Extract stellt ein gelbes oder rothes Oel dar, das beim Reiben mit ein wenig nach der ersteren Methode dargestellter, fester Substanz langsam und mit Schwierigkeit erstarrt. Das nach dieser Methode erhaltene Rohprodukt ist immer roth gefärbt und ziemlich unrein. Man krystallisirt es am besten aus Ligroin, wobei sich erst ein Oel, dann harte, bei 80°—81° schmelzende Kugeln abscheiden.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{15}	180	75,00	75,11 %	—
H_{16}	16	6,67	6,96 „	—
N_2	28	11,66	—	11,78 %
O	16	6,67	—	—
	240	100,00		

Das Material für die Analyse 1 war nach der ersten, für 2 nach der zweiten Methode dargestellt worden.

Das Hydrochlorat ist in Wasser sehr leicht löslich, in starker Salzsäure aber schwer löslich.

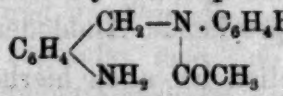
Dass das Produkt der Reduction mit Zink und Essigsäure wirklich o-Amidobenzylacetanilid ist und nicht das Methylphenyldihydrochinazolin, wie Paal und Krecke angegeben haben, ist um so sicherer, weil schon das ölige Rohprodukt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid leicht und in sehr guter Ausbeute das von Paal und Krecke zuerst dargestellte und beschriebene, bei 121° schmelzende o-Acetamidobenzylacetanilid:



ergab, während die condensirte Base bei gleicher Behandlung ganz unverändert bleibt, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe.

Unter solchen Verhältnissen kann auch nicht die von denselben Forschern beschriebene, bei 126°—127° schmelzende Verbindung o-Amidobenzylacetanilid sein, sondern muss eine andere Constitution besitzen. (Siehe unten o-Acetamidobenzylanilin.)

o-Amidobenzylacet-p-bromanilin:



Wegen der Schwerlöslichkeit des o-Nitrobenzylacetbromanilids in kaltem Alkohol kann die Reduction in diesem Falle nicht mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung ausgeführt werden.

Reducirt man die Nitroverbindung in gewöhnlicher Weise mit Zink und Essigsäure, so bekommt man ein Produkt, das

roth ist und wegen anwesender Verunreinigungen nur schwierig krystallisirt. Daraus kann jedoch reines Amidobenzylacetbromanilid und zwar in schönen, farblosen, bei 106°—107° schmelzenden Tafeln erhalten werden.

Ohne jede Bildung von Verunreinigungen geht aber die Reduction vor sich, wenn Salzsäure nebst der Essigsäure zugegen ist. 3 Grm. o-Nitrobenzylacetbromanilid werden in 50 Grm. Eisessig gelöst, und dann 20 Ccm. gewöhnlicher Salzsäure zugesetzt, worauf man 4 Grm. Zinkstaub unter starker Abkühlung langsam einführt. Aus der ganz farblosen Lösung scheidet sich beim Uebersättigen mit Natronlauge ein Oel ab, das bald zu einem gelben Körper erstarrt. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol krystallisirt.

Hr. O. Nordenskjöld hat über die krystallographische Untersuchung folgendes mitgetheilt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}1505 : 1 : 0{,}677$$

$$\beta = 81° 24'.$$

Beobachtete Formen: oP(001), ∞P(110), ∞P∞(100) und P(111).

Die Krystalle waren tafelförmig nach ∞P∞ ausgebildet, braungelb, glasglänzend und hatten wohl ausgebildete Flächen innerhalb der Prismazone; oP und P waren dagegen etwas krumm. Deutlicher Dichroismus, der Auslöschungswinkel 36° 30′ gegen die Verticalaxe.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OBr$:	Gefunden:
C	56,42	56,46 %
H	4,70	5,26 „
N	8,78	8,95 „ .

Aus diesen Thatsachen geht hervor:

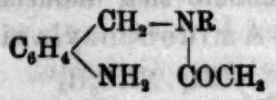
1. Dass im Gegensatz von den Angaben Paal's und Krecke's das o-Nitrobenzylacetanilid bei der Reduction zunächst nur in das entsprechende Amidoderivat übergeht,

2. dass die Reduction bei allen hierher gehörenden Verbindungen analog verläuft und

3. dass die Condensation nicht von dem Reductionsprocess abhängt.

In Betreff der Reduction mit Zinn und Salzsäure siehe unten.

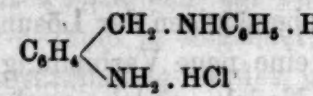
II. Verseifung der Verbindungen:



durch Behandlung mit Salzsäure.

Wie Söderbaum und ich schon früher gezeigt haben, wird das o-Amidobenzylacet-p-toluid bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure verseift.

Ich habe nun einen ähnlichen Versuch mit dem o-Amidobenzylacetanilid gemacht. Beim Uebergiessen der Substanz mit der Salzsäure schied sich schon, bevor alles gelöst worden war, ein Hydrochlorat in weissen Prismen ab, welches sich beim Erwärmen leicht löste und bei Abkühlung der Lösung in schönen, rectangulären Tafeln wieder auskrystallisirte. Nach einstündigem Erwärmen im Wasserbade wurde beim Erkalten ein neues Hydrochlorat in schönen Krystallen und in grosser Menge erhalten. Dies Salz, welches bei 183°—185° schmilzt, stellt das Dihydrochlorat des o-Amidobenzylanilins dar:



	Berechnet:	Gefunden:
Cl	26,10	25,80 %.

Das Hydrochlorat ist in reinem, salzsäurefreiem Wasser äusserst leicht löslich.

Bei einem dieser Versuche, der mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeführt wurde, trat auch auffallender Weise Verseifung ein.

Das o-Amidobenzylacetanilid wurde mit ziemlich viel Wasser übergossen, und gewöhnliche, verdünnte Salzsäure in solchem Ueberschuss zugesetzt, dass sich die Verbindung löste, worauf die Lösung vorsichtig erwärmt wurde, bis sie zu starker Concentration langsam (während etwa einer Stunde) verdampft war. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Hydrochlorat, das bei etwa 187° schmolz und in reinem kalten Wasser äusserst leicht löslich war — zum Unterschied von dem Hydrochlorate der condensirten Base, welche darin sehr schwer löslich ist. Die frei gemachte Base krystallisirt aus

verdünntem Alkohol in harten, flachen, bei 82° schmelzenden Prismen und kennzeichnete sich dadurch wie durch ihre Zusammensetzung als o-Amidobenzylanilin.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CH_2 . NHC_6H_5}_{NH_2}$:	Gefunden:
N 14,14	14,09 %.

Auf dieselbe Weise verhält sich übrigens auch das o-Amidobenzylacet-p-toluid, das bei ganz derselben Behandlung glänzende, bei 80,5° schmelzende Blätter von o-Amidobenzyl-p-toluidin[1]) ergab.

III. Umlagerung der Verbindungen:

$C_6H_4\langle^{CH_2-NR}_{NH_2\ \ COCH_3}$ in $C_6H_4\langle^{CH_2-NHR}_{NH . COCH_3}$

durch Behandeln mit Salzsäure.

Löst man das reine, bei 99° schmelzende o-Amidobenzylacet-p-toluid in verdünnter Salzsäure und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa eine Woche lang stehen, so bekommt man beim Uebersättigen der Lösung mit Natronlauge ein Oel, das nunmehr eine neue Verbindung enthält. Das Oel erstarrt allmählich zu Nadeln, welche nach ein paar Krystallisationen aus Alkohol bei 141° schmelzen und das o-Acetamidobenzyl-p-toluidin darstellen. Aus den Mutterlaugen schiessen beim Verdampfen des Lösungsmittels die prachtvollen, bei 99° schmelzenden Krystalle von unverändertem o-Amidobenzylacet-p-toluid an, vermischt mit einer geringen Menge Nadeln von der neu gebildeten Substanz. Die Bildung eines dritten Körpers bei dieser Reaction habe ich nie beobachten können.

Die Ausbeute an Acetamidoverbindung beträgt nach 5—6 Tagen etwa die Hälfte von dem Ausgangsmaterial. Behandelt man indessen die in den Mutterlaugen befindlichen Reste wieder mit Salzsäure, so erhält man nach gleicher Zeit eine neue Quantität mit derselben relativen Ausbeute, und so kann man die grösste Menge successive umlagern.

Betreffend die Concentration der Salzsäure habe ich ge-

[1]) Ber. 23, 2189.

wöhnlich gleiche Theile gewöhnlicher Salzsäure und Wasser angewandt. Ich habe jedoch constatiren können, dass die Umlagerung auch in sehr verdünnter Lösung (z. B. 15 Tropfen verdünnter Salzsäure auf 20 Ccm. Wasser), welche nur eine zur Hydrochloratbildung kaum genügende Menge Chlorwasserstoff enthält, stattfindet.

o-Acetamidobenzyl-p-toluidin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 . NH . C_6H_4 . CH_3\\ NH . COCH_3\end{cases},$$

krystallisirt in langen, bei 141° schmelzenden Nadeln, welche in Aether, Ligroïn und kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich sind.

	Berechnet:		Gefunden:		
C_{16}	192	75,59	75,06	—	75,65 %
H_{18}	18	7,09	7,40	—	7,21 „
N_2	28	11,02	—	11,29 %	—
O	16	6,30	—	—	—
	254	100,00			

Am bequemsten stellt man die Verbindung direct aus dem o-Nitrobenzylacet-p-toluid in folgender Weise dar.

6 Grm. Nitroverbindung werden in 40 Ccm. Alkohol gelöst und mit 60 Ccm. gewöhnlicher Salzsäure versetzt. Unter starker Kühlung giebt man dann 8 Grm. Zinkstaub nach und nach hinzu, so dass die Temperatur nicht 15° überschreitet. Dann lässt man den Kolben eine Woche lang bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und schüttelt mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird darauf mit Petroleumäther versetzt, wobei sie gleich zu einem Brei verfilzter Nadeln erstarrt. Nach 1—2 Krystallisationen aus Alkohol ist die Verbindung ganz rein.

Um die Formel sicher festzustellen, habe ich das Molekulargewicht nach Raoult bestimmt. Ich erhielt dabei folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
254	234—243.

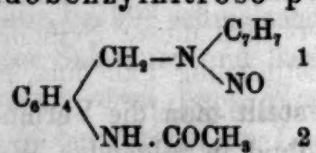
Dass diese Bestimmungen etwas zu niedrig ausgefallen sind, beruht darauf, dass die Verbindung von Essigsäure, womit sie ausgeführt worden sind, allmähliche Zersetzung erleidet.

Dies zeigt sich besonders beim Erhitzen, wobei unter Anderem auch ein bei 255° schmelzender, in Nadeln krystallisirender Körper gebildet wird, den ich jedoch nicht näher untersucht habe.

Die Verbindung ist also unzweifelhaft mit dem o-Amidobenzylacet-p-toluid isomer. Dass sie wirklich die oben angegebene Constitution besitzt, erhellt daraus, dass sie sich leicht verseifen lässt und ein Nitrosoderivat ergiebt.

Verseifung mit Chlorwasserstoffsäure. 1 Grm. Substanz wurde $1^1/_2$ Stunde lang mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im Wasserbade erwärmt. Die verdünnte gelbe Lösung ergab dann beim Uebersättigen mit Natronlauge ein leicht erstarrendes Oel, das aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättern krystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 81,5°, und die Verbindung wurde dadurch als o-Amidobenzyl-p-toluidin erkannt.

Acetamidobenzylnitroso-p-toluidin:



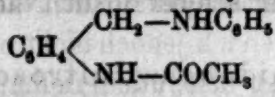
Das Acetamidobenzyl-p-toluidin wurde in Wasser und kleinster Menge Salzsäure gelöst und die Lösung mit berechneter Menge Natriumnitrit versetzt. Dabei entstand sogleich ein harziger, gelbweisser Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch erstarrte. Eine schwache Gasentwicklung trat ein, nachdem aber lange zuvor die Lösung zu kochen begann.

Die Verbindung ist in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in spröden, schwach gelben Nadeln, welche bei 115°—116° schmelzen.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O_2$:	Gefunden:
N	14,84	15,01 %.

Zum Vergleich habe ich auch das Hydrochlorat des o-Amidobenzylacet-p-toluids in gleicher Weise mit Natriumnitrit behandelt. Beim Erwärmen trat hier eine heftige Gasentwicklung ein. Das Produkt war ein rothgelbes, in der Kälte zähes, phenolartig riechendes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

o-Acetamidobenzylanilin:



Ganz wie das p-Tolylderivat wird auch das o-Amidobenzylacetanilid von kalter Salzsäure umgelagert, wie z. B. folgender Versuch erweist.

3 Grm. o-Amidobenzylacetanilid wurden in 15 Ccm. gewöhnlicher, verdünnter Salzsäure und 15 Ccm. Wasser gelöst, und die Lösung sich selbst überlassen. Schon nach 2 Tagen hatten sich Krystalle von dem Hydrochlorate des o-Acetamidobenzylanilins abgesetzt, und die Quantität desselben vergrösserte sich Tag für Tag. (Nach 4 Tagen waren 1,5 Grm. Salz abgeschieden.)

Die aus dem Salz frei gemachte Base löste sich leicht in heissem Alkohol, und beim Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu feinen, spröden Prismen, die bei 125° schmolzen. Beim Umkrystallisiren ändert sich dieser Schmelzpunkt nicht.

Eine Stickstoffbestimmung gab eine mit der oben angegebenen Formel stimmende Zahl:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	11,66	11,70 %.

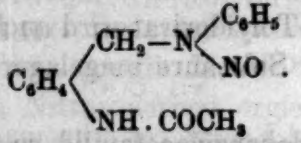
Die Verbindung ist unzweifelhaft mit der von Paal und Krecke unter dem Namen „o-Amidobenzylacetanilid“ beschriebenen identisch. Die Eigenschaften stimmen auch vollständig überein, wenn auch die genannten Forscher den Schmelzpunkt 126°—127° angeben. Sie erhielten bekanntlich den Körper als Nebenprodukt bei der Reduction des o-Nitrobenzylacetanilids mit Zinn und Salzsäure.

Das Hydrochlorat des o-Acetamidobenzylanilins: $C_{15}H_{16}N_2O.HCl$, auf eben beschriebene Weise erhalten, krystallisirt in schönen, schief abgeschnittenen Prismen oder Tafeln und schmilzt im Capillarrohr bei 180°. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100° wird das Salz grün gefärbt und schmilzt theilweise, erleidet aber keinen oder nur geringen Gewichtsverlust. Die Lösungen färben sich, wie Paal und Krecke schon früher angegeben haben, an der Luft grün.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	13,20	13,42 %.

Das Chromat krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

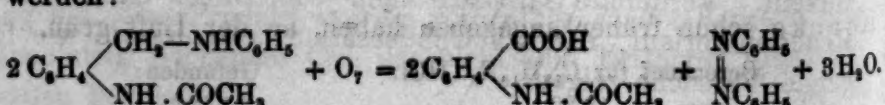
Acetamidobenzylnitrosoanilin:



Die Verbindung wurde aus dem Hydrochlorat durch Umsetzung mit Natriumnitrit erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln. Aus Alkohol scheidet sie sich sehr träge in äusserst feinen, verfilzten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 112°—113°.

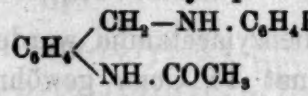
		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	180	66,91	67,17 %
H_{15}	15	5,58	6,58 „
N_3	42	15,61	15,62 „
O_2	32	11,90	—
	269	100,00	

Paal und Krecke haben die nunmehr als Acetamidobenzylanilin erkannte Verbindung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt und dabei ausser Azobenzol eine bei 178° schmelzende Substanz erhalten, die offenbar eine organische Säure ist. Es gelang den genannten Forschern indessen nicht, ihre chemische Natur festzustellen. Wie es mir scheint, zeigt die Verbindung jedoch eine schlagende Aehnlichkeit mit der o-Acetamidobenzoësäure, welche nach Bedson und Jackson bei 179°—180° schmelzen soll. In allen übrigen Eigenschaften und Reactionen ist die Uebereinstimmung vollständig. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen stimmen auch sehr gut mit den dafür berechneten Zahlen (gefund.: C = 60,72 %, H = 5,58 %, berechn.: C = 60,34 %, H = 5,03), nur der Stickstoffgehalt ist zu niedrig gefunden (5,83 %—6,15 % statt 7,82 %). Nach der neuen Formel ist die Bildung von o-Acetamidobenzoësäure geradezu zu erwarten und auch die Bildung von Azobenzol kann leicht erklärt werden:



Ob diese Deutung richtig ist, muss jedoch wegen des zu niedrig gefundenen Stickstoffgehaltes bis auf weiteres dahingestellt bleiben.

o-Acetamidobenzyl-p-bromanilin:



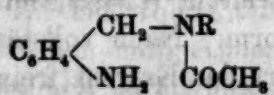
2 Grm. o-Amidobenzylacet-p-bromanilid wurden in einem Gemisch von 10 Ccm. gewöhnlicher Salzsäure und 10 Ccm. Wasser gelöst, und die Lösung blieb 5 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei hatte sich eine geringe Menge eines braunen Oels abgeschieden. Dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform extrahirt. Beim Zusatze von Petroleumäther fiel der gebildete neue Körper in Form von langen, oft kreuzförmig zusammengewachsenen Prismen aus.

Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in ausgezeichnet wohl ausgebildeten, prismatischen Krystallen, die constant bei 148°—149° schmelzen.

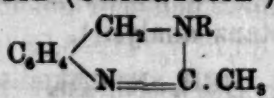
	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2BrO$:	Gefunden:
C	56,42	57,03 %
H	4,70	5,09 „
N_2	8,78	8,92 „.

Die auffallende Reaction scheint somit für hierher gehörende Verbindungen generell zu sein.

IV. Condensation der Verbindungen:



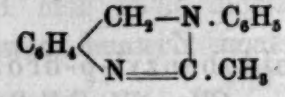
zu 1,3 Diazin-(Chinazolin-)derivaten:



durch Behandlung mit Salzsäure.

Die Amidoverbindungen werden also von kalter Salzsäure umgelagert und von warmer, sowohl concentrirter als verdünnter, verseift. Verdünnte Salzsäure kann jedoch auch einen dritten Reactionsverlauf, nämlich Condensation, veranlassen, wie folgende Versuche zeigen.

Bildung von Benzo-2-Methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-1,3-diazin. (2-Methyl-3(n)-phenyldihydrochinazolin.)



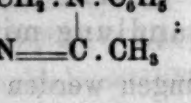
5 Grm. o-Amidobenzylacetanilid wurden eine Stunde lang am Rückflusskühler mit 15 Ccm. gewöhnlicher, verdünnter Salzsäure und 30 Ccm. Alkohol gekocht. Die Lösung war von Anfang an rothgelb, färbte sich aber nicht weiter. Dann wurde die Lösung zum Entfernen der grössten Menge Alkohol verdampft, mit 25 Ccm. Wasser versetzt und abgekühlt. Nach einiger Zeit schieden sich schöne rhombische oder sechsseitige Tafeln von dem gebildeten Hydrochlorate ab. Nach dreimaligem Umkrystallisiren war das Salz ganz rein, schmolz bei 263° und zeigte im Uebrigen dieselben Eigenschaften, wie das von Paal und Krecke bei der Reduction des Nitroderivats mit Zinn und Salzsäure erhaltene Hydrochlorat der oben angegebenen Base. Die Zusammensetzung stimmte auch damit überein.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2 . HCl + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O (bei 105°)	12,26	12,42 %.

Das entwässerte Salz gab bei einer Chlorbestimmung folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2 . HCl$:	Gefunden:
Cl	13,73	13,65 %.

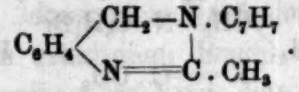
Für die Darstellung der freien Base löst man das Hydrochlorat in erwärmtem Wasser, setzt Natronlauge zu und schüttelt mit Chloroform. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels erstarrt das Extract freiwillig zu dünnen Blättern, die ziemlich unscharf bei etwa 80° schmelzen. So bereitet wurde die Substanz analysirt.

	Berechnet für  :	Gefunden:
C	81,08	80,38 %
H	6,31	6,42 „ .

Beim Versetzen einer Lösung des Hydrochlorats mit Zinnchlorürlösung entsteht dasselbe Zinnchlorürdoppelsalz, das Paal und Krecke schon vorher beschrieben haben. Es

krystallisirt sehr leicht aus Alkohol in weissen Nadeln und schmilzt bei 122°—123°. Mit Zuhülfenahme desselben kann man aus den Mutterlaugen nach dem Hydrochlorate neue Mengen der Base in reinem Zustande gewinnen.

Benzo-2-Methyl-3-p-tolyl-3,4-dihydro-1,3-diazin.
(Methyl-p-tolyldihydrochinazolin)



o-Amidobenzylacet-p-toluid wurde $1^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler mit 2 Thln. gewöhnlicher Salzsäure und 10 Thln. Alkohol gekocht, worauf die Lösung mit etwas Wasser versetzt und der Alkohol weggekocht wurde. Da aus der concentrirten Lösung nach 2 Tagen nichts auskrystallisirt war, so wurde eine berechnete Menge Zinnchlorürlösung zugesetzt, wobei sogleich ein dickes Oel ausfiel, das sich nach Zusatz von Alkohol beim Kochen löste. Beim Erkalten schieden sich schneeweisse, centimeterlange, bei 139°—140° schmelzende Nadeln von dem Zinnchlorürdoppelsalze der condensirten Base ab.

Daraus gewinnt man die Base am bequemsten und in ganz reinem Zustande auf folgende Weise:

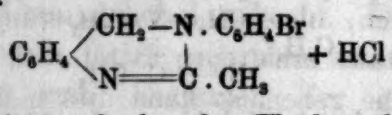
Das feste Doppelsalz wird mit lauwarmem, gelbem Schwefelammon und Chloroform in einem Kolben übergossen; dann verschliesst man den Kolben und schüttelt ihn, bis die Mischung ganz klar geworden ist. Die Chloroformschicht wird abgezapft, mit Wasser einige Male gewaschen und durch ein mit Chloroform benetztes Filter filtrirt. Nach Abdestilliren des Chloroforms bleibt ein farbloses Oel zurück, das ohne Weiteres zu weissen, bei 104°—106° schmelzenden Tafeln erstarrt und die reine Base ist.

Nach dieser Darstellungsweise habe ich eine Ausbeute von ungefähr 65% des angewendeten o-Amidobenzylacet-p-toluids an reiner Base erhalten.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	192	81,36	81,30 %
H_{16}	16	6,78	7,04 „
N_2	28	11,86	11,58 „
	236	100,00	99,92 %.

Benzo-2-Methyl-3-bromphenyl-2,3-dihydro-1,3-diazin.
(Methyl-p-bromphenyldihydrochinazolin.)

Das o-Amidobenzylacetbromanilid wurde nach der beschriebenen Methode $1^1/_2$ Stunde lang mit alkoholischer Salzsäure gekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols krystallisirte ein schwer lösliches Salz aus, welches, bei 100° getrocknet, nach der Formel:



zusammengesetzt ist und also das Hydrochlorat der bromhaltigen Base darstellt.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2Br.HCl$:	Gefunden:
Cl	10,52	10,37 %.

Als das Salz mit Ammoniak zersetzt wurde, fiel die Base als ein Oel aus, das zum Theil zu langen Nadeln leicht erstarrte. Die Base ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt kaum daraus.

Die drei oben beschriebenen Anhydrobasen sind auffallender Weise im freien Zustande ziemlich leicht veränderlich. In Ligroïn lösen sie sich beim Sieden mindestens zum Theil und scheiden sich daraus als Pulver ab. So wurde von der Phenylbase ein weisser Körper erhalten, welcher scharf bei 89° schmolz. Eine Analyse zeigte, dass die Substanz einen beträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt als den berechneten (11,14 % N statt 12,61 %) besitzt. In Alkohol löste sich das Pulver und nach Verdünnung mit Wasser setzten sich bei freiwilliger Abdunstung Rosetten von Nadeln ab, die erst bei 140° schmolzen, d. h. bei einer ganz anderen Temperatur, als die ursprüngliche Base.

In ähnlicher Weise verhielt sich auch die bromhaltige Base. Nach Kochen mit Benzol und Ligroïn schied sie sich als ein krystallinisches Pulver ab, das sonderbarer Weise sowohl in kochendem Benzol als in kochendem Alkohol unlöslich war, obwohl die Base in beiden anfangs leicht löslich war. Das Pulver schmolz scharf bei 110°. In kochendem Eisessig löste es sich ziemlich leicht und schied sich nach Verdünnen mit Wasser daraus in Prismen ab, die gewöhnlicher Weise bei 168°—169° schmolzen.

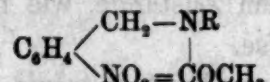
Für eine nähere Untersuchung dieser Umwandlungsprodukte habe ich nicht genügendes Material gehabt.

Auf Grund dieser eigenthümlichen Verhältnisse könnte man versucht sein, anzunehmen, dass die sowohl von mir als von Paal und Krecke vorher beschriebenen condensirten Basen nicht reine Verbindungen sind. Da aber die Salze scharf charakterisirt sind und beliebig viele Male umkrystallisirt werden können, ohne eine Veränderung zu erleiden, und da die direct daraus erhaltenen Basen bei der Analyse wohl stimmende Werthe geben, so kann dies nicht der Fall sein.

Indessen erklären diese Verhältnisse die schwankenden Angaben über die Schmelzpunkte der Basen. So geben Paal und Krecke in ihrer ersten Abhandlung den Schmelzpunkt der Phenylbase zu 58°—60°, in ihrer letzten zu 80°—82° an.

In der That sind die Salze, namentlich die Hydrochlorate, so beständig, wie man von Verbindungen, die geschlossene Ketten enthalten, erwarten darf. Das Hydrochlorat der Phenylbase habe ich mit rauchender Salzsäure 1 Stunde lang im Wasserbade erwärmt, ohne eine Spur von Verseifung oder einer anderen Veränderung wahrnehmen zu können. (Vergl. die oben beschriebenen Acetylderivate.)

V. Reduction der Verbindungen:



mit Zinn und Salzsäure.

Als Paal und Krecke das Nitrobenzylacetanilid mit Zinn und Salzsäure reducirten, erhielten sie das Zinndoppelsalz der condensirten Phenylbase und ausserdem in den Mutterlaugen das Zinndoppelsalz nicht, wie sie selbst annahmen, von dem Amidobenzylacetanilide, sondern, wie oben erwiesen ist, von dem Acetamidobenzylanilin. Bei der Reduction des o-Nitrobenzylacet-p-toluids und des o-Nitrobenzylbenzanilids (ebenfalls mit Zinn und Salzsäure) erhielten Lellmann und Stickel Verbindungen, welche sie freilich als condensirte Basen ansprachen, die aber von Söderbaum und mir als o-Amidobenzyltoluidin und o-Amidobenzylbenzanilid erkannt wurden.

Wenn diese einander widersprechenden Ergebnisse bisher

unerklärlich erschienen, so werden sie doch nunmehr leicht begreiflich. Die beim Kochen mit Zinn und Salzsäure stattfindende Reaction ist nämlich zweifacher Art. Zuerst wird die Nitrogruppe reducirt, und dann kann die Salzsäure auf das gebildete Amidoderivat einwirken. Diese Einwirkung kann, wie ich oben nachgewiesen habe, zur Bildung von drei verschiedenen Reihen von Verbindungen führen. Tritt keine secundäre Einwirkung ein, so erhält man ausserdem unverändertes Amidoderivat. Es ist interessant, dass bei der Anwendung von im grossen Ganzen einem und demselben Reductionsverfahren Vertreter für alle die vier Reihen von Verbindungen beobachtet worden sind.

Dies beweist übrigens, was für eine unsichere Methode für die Darstellung der condensirten Basen das Kochen der Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure ist. Weit empfehlenswerther dürfte die oben unter IV angegebene Darstellungsweise sein.

Dass die Phenyl- und p-Tolylgruppen keinen verschiedenen Einfluss auf den Verlauf der fraglichen Reaction ausüben, geht unter anderem daraus hervor, dass ich auch bei der Reduction des o-Nitrobenzylacet-p-toluids mit Zinn und Salzsäure eine condensirte Base — das oben beschriebene Benzomethyltolyldihydrodiazin — erhalten habe, wenn auch nicht in so reinem Zustande, wie bei der oben beschriebenen Darstellungsweise.

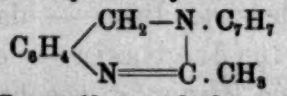
5 Grm. o-Nitrobenzylacet-p-toluid wurden mit 50 Grm. Alkohol, 7 Grm. Zinnstreifen und 40 Ccm. gewöhnlicher Salzsäure vermischt, und die Mischung bis zum Lösen des Zinns am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirte das Zinndoppelsalz der Tolylbase aus, jedoch von einem Oele verunreinigt. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol wurde daraus durch Schütteln mit gelbem Schwefelammon und Chloroform die freie Base erhalten.

Es ist von Vortheil, eine Säure von bestimmter Concentration anzuwenden. Dass Paal und Krecke im Gegensatz zu Lellmann und Stickel zu einer condensirten Base gelangten, muss als auf einem Zufall beruhend betrachtet werden, nämlich darauf, dass jene Forscher eine weniger concentrirte Salzsäure anwendeten, als die letzteren.

VI. Destillation der Amidobenzyl- und Acetamidobenzylverbindungen.

Als Paal und Krecke das „o-Amidobenzylacetanilid" der Destillation unterwarfen, erhielten sie leicht und glatt Methylphenyldihydrochinazolin. Sie glaubten deshalb als zweifellos bezeichnen zu können[1]), dass sich auf diesem Wege auch aus dem o-Amidobenzylacettoluid eine entsprechende Anhydrobase darstellen lassen würde. Der Destillationsversuch der genannten Forscher bezog sich aber, wie es sich später erwiesen hat, in der That nicht auf o-Amidobenzylacetanilid, sondern auf o-Acetamidobenzylanilin und ihrer Aeusserung muss man wohl nunmehr die Bedeutung beilegen, dass man durch die Destillation des o-Acetamidobenzyl-p-toluidins die condensirte Tolylbase erhalten könne.

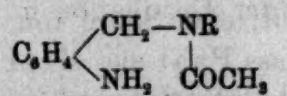
Die Richtigkeit dieser Prognose habe ich geprüft und bestätigt gefunden. Beim Erhitzen des o-Acetamidobenzyltoluidins schied sich Wasser in ziemlich grosser Menge ab, und ein leicht erstarrendes Oel ging in die Vorlage über. Bei vorsichtigem Krystallisiren aus Petroleumäther wurde daraus reines Benzomethyl-tolyl-dihydrodiazin:



in schwach gelben Krystallen erhalten, die bei 106°—107° scharf schmolzen und bei der Analyse eine der Formel: $C_{16}H_{16}N_2$ entsprechende Zusammensetzung zeigten (gefunden: C=81,40%, berechnet: C=81,36%; die Wasserstoffbestimmung ging verloren).

Die Reaction dürfte somit nach dem Schema verlaufen:

Zum Vergleich habe ich auch ein paar Körper von dem Typus



der Destillation unterworfen. Hier war a priori zu erwarten, dass diese mindestens ebenso leicht wie die Acetamidoverbindungen unter Wasserabspaltung condensirt werden würden,

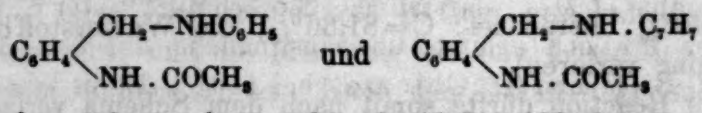
[1]) Ber. 24, 3051.

besonders da Gabriel und Jansen[1]) schon bewiesen hatten, dass bei Destillation sowohl o-Amidobenzylacetamid als Amidobenzylacetmethylamid in innnere Anhydride übergehen.

Als nun o-Amidobenzylacetanilid und o-Amidobenzylacet-p-toluid jedes für sich erhitzt wurde, schied sich indessen gar kein oder äusserst wenig Wasser ab. Ein widrig riechendes, schwach gelbes Oel destillirte, und in der Retorte blieb ein schwarzbraunes Pech in grosser Menge zurück. Das Destillat enthielt in keinem von den beiden Fällen die gesuchte Base. Nach dem Erkalten nahm dasselben eine butterähnliche Consistenz an; Salzsäure löste ein Oel heraus und lieferte eine geringe Menge Krystalle ungelöst. Die salzsaure Lösung ergab beim freiwilligen Abdunsten lediglich einen unkrystallisirbaren Syrup. Die indiffenten Krystalle von der Tolylverbindung schmolzen bei 147°—148° und stellten wahrscheinlich Acet-p-toluid dar. Die von der Phenylverbindung schmolzen bei einem Versuche bei 108°—109° und dürften somit Acetanilid sein. Die Reaction scheint also einen unerwarteten, complicirten Verlauf zu nehmen.

Auffallender Weise unterscheiden sich somit die beiden Verbindungen:

einerseits von den Acetamidobenzylderivaten:



und andererseits auch von den Amidobenzylderivaten:

dadurch, dass sie bei der Destillation in Anhydrobasen nicht übergehen.

Upsala, December 1892.

---

[1]) Ber. 23, 2812 u. 24, 3096.

Mittheilungen über die Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der Benzol- und Paratoluolsulfonsäure, über Phenyl- und Paratolylsulfonoxysulfobenzid;

von

R. Otto.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die in der Ueberschrift zu dieser Mittheilung näher bezeichneten Verbindungen wurden wesentlich zu dem Zwecke ihrer vergleichenden krystallographischen Untersuchung in meinem Laboratorium dargestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die von Hrn. Dr. Luigi Brugnatelli im mineralogischen Institute der Universität zu Pavia ausgeführt wurde, mögen im Nachstehenden einen Platz finden, nebst dem, was hinsichtlich der Darstellung und der sonstigen Eigenschaften der Verbindungen ermittelt wurde.

I. Phenylsulfonanilid: $C_6H_5 . C_6H_5SO_2 . HN$.

Diese zuerst von A. Biffi und L. Chiozza[1]) beschriebene Verbindung lässt sich leicht aus Benzolsulfonchlorid ($^1/_2$ Mol.) und Anilin (1 Mol.) darstellen. Sie schmilzt, unter siedendem Wasser für sich erhitzt, übereinstimmend mit den Angaben von A. Biffi und L. Chiozza, bei 110°[2]), ist in Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich hingegen in Alkohol, Essigäther und Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen weissen Nadeln, aus den anderen Lösungsmitteln in ansehnlichen Krystallen, die, wenn völlig rein, farblos, sonst schwach rosaroth gefärbt sind. Brugnatelli beschreibt mir dieselben wie folgt.

---

[1]) Vermischte chem. Mittheil. Ann. Chem. 91, 107.

[2]) H. Gericke (Ueber Sulfobenzid. Ann. Chem. 100, 217) hat als Schmelzpunkt der Verbindung 105°, O. Wallach (Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide. Ebend. 214, 221) 102° angegeben.

Glasglänzende, wasserhelle, farblose Krystalle von pyramidaler Gestalt.

Krystallsystem: tetragonal.

a : b : c = 1 : 1 : 2,4089.

Beobachtete Formen: {001}.{111}.{112}.

Gewöhnlich herrscht {112} vor. Die Basis ist immer untergeordnet.

	Beobachtet:	Berechnet:	n
(001) : (112)	59° 35′	*	6
(112) : (111)	14° 7′	14° 3′	5
(112) : ($1\bar{1}2$)	75° 12′	75° 9′	5
(111) : ($11\bar{1}$)	33° 3′	32° 43′	2

Keine Spaltbarkeit. Doppelbrechung positiv.

Erhitzt man das Anilid mit concentrirter Kalilauge, so schmilzt es anfangs und wird dann wieder fest, indem sich eine in überschüssiger Kalilauge unlösliche Kaliumverbindung bildet, die sich nach Zufügen einer hinreichenden Menge von Wasser bei gelindem Erwärmen löst und durch Uebersättigung mit Salzsäure unter Regeneration von wasserunlöslichem Anilid wieder zerlegt wird.[1])

Durch nascenten Wasserstoff (Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung) wird die Verbindung nicht unter Bildung von Thiophenol verändert.

In die Molekel des Anilids ein weiteres Sulfonsäureradical, durch Behandlung mit Benzolsulfonchlorid und Kalilauge, einzuführen, gelang nicht.[2]).

---

[1]) Uebereinstimmend mit der Beobachtung von v. Romburgh (Rec. trav. chim. 3, 16) und R. Behrend (Ann. Chem. 222, 127), wonach die von ihnen dargestellten Phenylsulfonderivate primärer Basen in Alkalien leicht löslich sind. — Beweis für den sauren Charakter, der dem Imidwasserstoff durch die benachbarte $C_6H_5SO_2$-Gruppe mitgetheilt wird.

[2]) Entsprechend dem von O. Hinsberg aufgestellten Gesetze (Ueber Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali. Ber. 23, 2962), wonach die Schotten'sche Reaction (s. unten) versagt bei den Aminen, welche — wie z. B. die Säureamide, die Halogen- und Nitroderivate der Aminbasen — bereits mit einem Säureradicale oder einem anderen stark negativen Radical verbunden sind. Uebereinstimmend hiermit war es auch nicht möglich, in das Phenacetin: $C_6H_4\begin{cases}NHC_2H_3O\\OC_2H_5\end{cases}$, auf dem Wege der Behandlung mit Benzolsulfonchlorid und Kalilauge, das Radical $C_6H_5SO_2$ einzuführen.

II. Paratolylsulfonanilid: $C_6H_5 . C_7H_7SO_2 . HN$.

Entsteht nicht minder leicht als die entsprechende Benzolverbindung und analog dieser aus Anilin und Paratoluolsulfonchlorid. Schmelzpunkt, übereinstimmend mit der Angabe von F. H. S. Müller und F. Wiesinger[1]), 103°.

Hinsichtlich seiner Löslichkeit sowie des Verhaltens gegen Kalilauge und nascenten Wasserstoff stellt sich das Anilid an die Seite der entsprechenden Phenylverbindung.

In Bezug auf seine krystallographischen Eigenthümlichkeiten hat mir Brugnatelli Nachstehendes mitgetheilt.

p-Tolylsulfonanilid.

Stark diamantglänzende, farblose, vollkommen durchsichtige Krystalle von prismatischem Habitus.

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}0887 : 1 : 0{,}8409.$

$d = 88° 57'$, $\beta = 107° 9'$, $\gamma = 110° 54'$.

Berechnet aus:

$(100) : (0\bar{1}0) = 111° 35'$
$(100) : (1\bar{1}1) = 56° 51'$
$(100) : (1\bar{1}0) = 51° 32'$
$(0\bar{1}0) : (1\bar{1}1) = 72° 10'$
$(0\bar{1}0) : (0\bar{1}1) = 52° 32'$.

Beobachtete Formen:

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{011\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Gewöhnlich herrschen die Flächen von $\{010\}$ über alle anderen vor. Keine Spaltbarkeit.

Es wurde schiefe Auslöschung auf alle Flächen der Zone [001] beobachtet, was den asymmetrischen Charakter der Krystalle bestätigte.

III. Phenylsulfonmethylanilid: $C_6H_5 . CH_3 . C_6H_5SO_2N$.

Es gelingt leicht, nach der C. Schotten'schen Methode[2]), durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Methylanilin bei Gegenwart von Alkali, den Imidwasserstoff dieser Verbindung durch das Radical $C_6H_5SO_2$ zu ersetzen.

Man übergiesst zu dem Zwecke das Methylanilin mit dem mehrfachen Volumen Wasser, fügt etwas concentrirte Kalilauge hinzu, dann unter kräftigem Schütteln so lange in kleinen

[1]) Darstellung von Sulfo- oder Sulfiverbindungen aus Diazoverbindungen mit schwefliger Säure. Ber. 12, 1348.

[2]) Vergl. u. A. Ber. 17, 2545 u. 21, 2538.

Antheilen das Säurechlorid, bis der charakteristische Geruch einen geringen Ueberschuss desselben verräth[1]), setzt dann von Neuem abwechselnd concentrirte Kalilauge und Säurechlorid hinzu etc., bis die ganze Menge des Methylanilins in das Anilid verwandelt ist, wozu etwas mehr als die äquimolekulare Menge des Chlorids erforderlich sein wird. Das Reactionsprodukt, ein dickliches, schwach gelb gefärbtes, geruchloses Oel, welches bald krystallinisch erstarrt, wird dann mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Essigäther oder Alkohol gereinigt. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich sehr reichlich in siedendem Weingeist und Essigäther, weniger in Benzin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 79°—80°.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_5 . CH_3 . C_6H_5SO_2N$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	63,1	62,9	63,3 %	—	—	—	—
H	5,2	—	5,3	—	5,3 %	—	—
S	13,0	—	—	12,8	—	13,4 %	—
N	5,7	—	—	—	—	—	5,8 %
O	13,0 %	—	—	—	—	—	—

Hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften der Verbindung wurde von Brugnatelli Nachstehendes ermittelt.

Krystalle aus Essigäther.

Durchsichtige, wasserhelle, stark glasglänzende, nach der b-Axe kurzsäulige Krystalle. Monosymmetrisches System.

$$a : b : c = 2{,}6965 : 1 : 3{,}8618.$$

$$\beta = 79° 45'.$$

Beobachtete Formen: {001}, {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {112}, {$\bar{1}$12}. Alle Krystalle bieten die Combination aller dieser Formen.

	Beobachtet:	Berechnet:	n
(100) : (110)	69° 21′	*	10
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	38° 7′	*	7
(001) : ($\bar{1}$01)	62° 8′	*	7
(100) : (101)	31° 22′	31° 26′	7
(001) : (101)	48° 20′	48° 19′	7
(110) : (101)	72° 26′	72° 29′	6
(110) : (10$\bar{1}$)	73° 53′	73° 53′	8
(001) : (112)	60° 57′	60° 55′	8
(001) : ($\bar{1}$12)	66° 44′	66° 42′	6
(100) : (112)	67° 16′	67° 19′	8
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$12)	75° 54′	75° 53′	8

[1]) Auch saure Reaction.

	Beobachtet:	Berechnet:	n
(110) : (112)	25° 30′	25° 30′	6
(110) : ($\bar{1}$12)	43° 54′	43° 58′	7
(110) : (11$\bar{2}$)	26° 56′	26° 54′	6
(110) : ($\bar{1}$1$\bar{2}$)	50° 55′	50° 54′	8
(101) : (112)	56° 38′	56° 37′	7
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$12)	62° 8′	62° 9′	7
(112) : ($\bar{1}$12)	36° 50′	36° 48′	7
(112) : ($\bar{1}$1$\bar{2}$)	70° 4′	69° 58′	4
(11$\bar{2}$) : ($\bar{1}$12)	61° 9′	61° 6′	4

Der Habitus der Krystalle ist bedingt durch das Vorherrschen der Basis nach dem Orthodoma.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {001}.

Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene. Durch Spaltblättchen beobachtet man das Austreten einer optischen Axe am Rande des Gesichtsfeldes. Doppelbrechung ziemlich stark.[1])

IV. Paratolylsulfonmethylanilid: $C_6H_5 . CH_3 . C_7H_7SO_2N$.

Aus Methylanilin und Paratoluolsulfonchlorid wie III dargestellt. Schmelzp. 94°—95°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in siedendem Alkohol, Benzol und auch Essigäther.

Gefunden: 12,3 % Schwefel und 5,0 % Stickstoff. Die Formel $C_6H_5 . CH_3 . C_7H_7SO_2N$ verlangt 12,3 % Schwefel und 5,4 % Stickstoff.

Brugnatelli hat mir die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung des Anilids wie folgt mitgetheilt.

---

[1]) Ich möchte nicht unerwähnt lassen, dass bei dem ersten Versuche der Darstellung des Anilids kein einheitliches Produkt erhalten wurde. Bei der fractionirten Krystallisation desselben aus einem Gemisch von Benzin und wenig Alkohol ergaben sich zuerst Krystalle, die bei 78°—79° schmolzen (a), dann solche, deren Schmelzpunkt bei 76°—77° lag (b). Beim Umkrystallisiren aus Essigäther zeigte sich, dass die letzteren Krystalle (b) nicht messbare, leistenförmige Gebilde lieferten, und dass nur die ersteren (a) die ausgezeichnete Form derjenigen Krystalle annahmen, die unzweifelhaft das Phenylsulfonmethylanilid repräsentiren. Auffallender Weise gaben diese Krystalle aber bei ihrer Analyse von der Formel dieser Verbindung erheblich abweichende Resultate. So wurde z. B. in je 2 übereinstimmenden Analysen der Kohlenstoffgehalt derselben zu 57,5 %, der Gehalt an Wasserstoff zu 4,8 %, der an Schwefel zu 16,1 % gefunden. Meines Wissens dienten zu der Darstellung dieses Präparates die gleichen Ausgangsmaterialien als zur Darstellung der späteren Präparate, die einen einheitlichen Charakter zeigten.

Krystalle aus Essigäther.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 2{,}4173 : 1 : 1{,}1363$

$\beta = 87° 6'$.

Beobachtete Formen: {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {011}, {121}.

Unter diesen Formen sind die ersten fünf immer vorhanden; {121} wurde nur an wenigen Krystallen beobachtet und zwar tritt dieselbe immer nur sehr schmal auf.

	Beobachtet:	Berechnet:	n
(100) : (110)	67° 30′	*	8
(100) : (101)	62° 28′	*	7
(100) : (10$\bar{1}$)	67° 13′	*	7
(100) : (011)	88° 4′	88° 5′	8
(101) : ($\bar{1}$01)	50° 18′	50° 19′	6
(101) : (011)	53° 5′	53° 4′	6
($\bar{1}$01) : (011)	53° 27′	53° 26′	4
(101) : (110)	79° 48′	79° 49′	5
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10)	81° 27′	81° 29′	5
(110) : ($\bar{1}$10)	44° 58′	45° 0′	5
(110) : (011)	45° 4′	45° 6′	4
($\bar{1}$10) : (011)	47° 5′	47° 8′	5
(100) : (121)	78° 16′	78° 9′	3
(101) : (121)	63° 29′	63° 36′	3
(011) : (121)	19° 39′	20° 5′	3
(110) : (121)	25° 2′	25° 1′	3
(110) : ($\bar{1}$2$\bar{1}$)	41° 26′	41° 30′	3
(121) : ($\bar{1}$2$\bar{1}$)	52° 58′	52° 47′	2

Die Krystalle sind sehr glänzend und vollkommen wasserhell. Sie sind dick tafelförmig nach {100} und nach der Orthozone langgestreckt ausgebildet.

Spaltbarkeit leicht nach {100}.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel {010}. Durch {100} sowie durch {101} tritt eine optische Axe fast normal zur Fläche, also steht die erste Mittellinie im stumpfen Winkel β und $2V_a$ ist ungefähr gleich $62\frac{1}{2}°$.

V. Phenylsulfonäthylanilid: $C_6H_5 . C_2H_5 . C_6H_5SO_2N$.

Aus Aethylanilin und Benzolsulfonchlorid, nach der Schotten'schen Methode dargestellt. Gelbliches, dickflüssiges Oel, in Wasser unlöslich, löslich in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol und Benzol. Mit den Dämpfen siedenden Wassers lässt sich die Verbindung kaum verflüchtigen.

VI. Paratolylsulfonäthylanilid: $C_6H_5.C_2H_5.C_7H_7SO_2N$.

Aus Aethylanilin und Paratoluolsulfonchlorid wie die vorige Verbindung entstehend. Schmelzp. 87°—88°. In Wasser nicht löslich, reichlich in siedendem Alkohol, noch mehr in siedendem Benzol und Essigäther.

Gefunden: 11,6 % Schwefel und 5,2 % Stickstoff.

Berechnet nach Formel $C_6H_5.C_2H_5.C_7H_7SO_2N$: 11,6 % Schwefel und 5,1 % Stickstoff.

Krystalle aus Essigäther.

Glasglänzende, trübe, weisse Krystalle von langsäulenförmiger Ausbildung nach der Brachydiagonale.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,3775 : 1 : 1,5567.

Beobachtete Formen: {001}, {011}, {012}, {111}.

Sämmtliche Krystalle zeigen die Combination aller dieser Formen, unter welchen {011} die grösseste Ausdehnung hat. Die Flächen sind gewöhnlich schlecht ausgebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:	n
(001) : (111)	77° 13′	*	7
(011) : (01$\bar{1}$)	65° 26′	*	6
(001) : (012)	37° 54′	38° 0′	7
(011) : (012)	19° 18′	19° 23′	7
(011) : (111)	65° 44′	65° 50′	6
(012) : (111)	67° 10′	67° 17′	5
(111) : (11$\bar{1}$)	25° 42′	25° 34′	5
(111) : (1$\bar{1}$1)	40° 30′	40° 18′	5
(111) : (1$\bar{1}\bar{1}$)	48° 50′	48° 20′	4

Spaltbarkeit leicht parallel {001}.

Die optische Axenebene ist parallel {010}. Die erste Mittellinie fällt mit der a-Axe zusammen. Doppelbrechung stark und positiv.

VII. Phenylsulfonoxysulfobenzid:

$$\begin{matrix} C_6H_4.OC_6H_5SO_2 \\ C_6H_4.OC_6H_5SO_2 \end{matrix} \Big\rangle SO_2.$$

Lässt sich wie die unter III—VI beschriebenen Verbindungen leicht nach der Schotten'schen Methode aus Oxysulfobenzid[1]) und Benzolsulfonchlorid erhalten. Ausbeute fast

[1]) Nach L. Glutz aus Phenol mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt (Ueber Oxysulfobenzid und einige Derivate desselben. Ann. Chem. 147, 52.)

quantitativ 10 Grm. Oxysulfobenzid gaben 19 Grm. der Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 131°—132°. In Wasser unlöslich, löst sie sich reichlich in heissem Alkohol und Essigäther.

Sie krystallisirt in Aggregaten von seideglänzenden Krystallen, die nichts hinsichtlich ihrer krystallographischen Natur feststellen liessen (Brugnatelli).

Gefunden 54,2% Kohlenstoff und 3,5% Wasserstoff. Die Formel $\begin{matrix} C_6H_4 . OC_6H_5SO_2 \\ C_6H_4 . OC_6H_5SO_2 \end{matrix}\Big\rangle SO_2$ verlangt 54,3% Kohlenstoff und 3,4% Wasserstoff.

VIII. Paratolylsulfonoxysulfobenzid:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . OC_7H_7SO_2 \\ C_6H_4 . OC_7H_7SO_2 \end{matrix}\Big\rangle SO_2.$$

Aus Paratoluolsulfonchlorid und Oxysulfobenzid wie die entsprechende Benzolverbindung dargestellt. Ausbeute anscheinend quantitativ. Die Verbindung, welche in Wasser und auch selbst in siedendem Weingeist kaum löslich ist, löst sich ziemlich reichlich in siedendem Essigäther wie auch in siedendem Eisessig. Hinsichtlich ihrer krystallographischen Eigenschaften liess sich wiederum nichts feststellen, da sie aus allen Lösungsmitteln entweder als Pulver oder in schwach glänzenden unbestimmbaren Nadeln erhalten wurde (Brugnatelli). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 171°—172°.

Gefunden: 55,9% Kohlenstoff und 4,1% Wasserstoff. Die Formel $\begin{matrix} C_6H_4 . OC_7H_7SO_2 \\ C_6H_4 . OC_7H_7SO_2 \end{matrix}\Big\rangle SO_2$ verlangt 55,9% Kohlenstoff und 3,9% Wasserstoff.

Ueber die Condensation von Estern und Nitrilen mittelst Natriumäthylats;

von

H. Fleischhauer.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit, welche der Verfasser auf die Anregung des Herrn Prof. Dr. E. von Meyer in Angriff nahm, war, zu versuchen, ob sich die aliphatischen Nitrile und von den aromatischen die vom Typus des Benzylcyanids, allgemein also die Nitrile von der Form $R.CH_2.CN$, mittelst Natriumäthylats nach der Claisen'schen Reaction mit Estern condensiren liessen. Auf diese Weise musste man, wenn die Reaction den gewünschten Verlauf nahm, zu cyanhaltigen Estern und Ketonen gelangen, deren Darstellung nach den sonst üblichen Methoden kaum möglich sein wird. Bei der Ausführung dieser Gedanken wurde nun leider die Erfahrung gemacht, dass die Nitrile, selbst wenn sie die obige Form besassen, nur in sehr beschränktem Masse condensationsfähig waren, dass von den zur Anwendung gekommenen nur Acetonitril und sein Phenylderivat, das Benzylcyanid, reagirten, und zwar letzteres noch besser als das erstere, besonders was die Stabilität der Condensationsprodukte anbetrifft. Von den Estern wurden Oxalsäurediäthylester und Bernsteinsäurediäthylester in den Bereich der Untersuchung gezogen. Die schon begonnenen Versuche mit Oxalester und Benzylcyanid, welche gerade die besten Aussichten boten, musste ich wieder aufgeben, da, wie sich in Folge einer vorläufigen Mittheilung[1]) herausstellte, schon Herr E. Erlenmeyer jun. im Jahre 1889[2]) diese Versuche angestellt hatte. Diese Mittheilung des Hrn. Erlenmeyer war mir infolge ihres Titels „Synthese von Phenylbrenztraubensäure" entgangen, da aus demselben nicht zu ersehen war, dass diese Synthese mit Hülfe der Condensation von Benzylcyanid und Oxalester ausgeführt worden war.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 571.

[2]) Ber. 22, 1483.

A. Condensation von Acetonitril und Oxalester.

Darstellung des Natriumcyanbrenztraubensäureesters: $CN.CHNa.CO.CO_2C_2H_5$. — 15 Grm. Oxalester (= $1^1/_2$ Mol.) und 4 Grm. Acetonitril (= $1^1/_2$ Mol.) wurden zusammengemischt und mit der drei- bis vierfachen Menge alkohol- und wasserfreien Aethers verdünnt. Zu dieser Lösung wurden in etwa vier bis fünf Portionen 5 Grm. Natriumäthylat (= 1 Mol.) in feingepulvertem Zustande hinzugefügt. Das Aethylat war in bekannter Weise durch Lösen von Natrium in der zehn- bis zwölffachen Menge absoluten Alkohols, Abdampfen des Ueberschusses an letzterem und schliessliches Erhitzen des zurückbleibenden krystallinischen weissen Kuchens im Oelbade auf 200° unter Einleitung eines scharf getrockneten Wasserstoffstromes dargestellt. Am besten verfährt man, wenn man sich das zur Condensation benöthigte Aethylat unmittelbar vor dem Versuche erst darstellt, so dass also noch ganz frisches weisses Material zur Anwendung gebracht wird. Natriumäthylat, das durch mehr oder weniger langes Stehen gelb geworden ist, ist zur Condensation völlig untauglich geworden. Beim Eintragen des Aethylats in das erwähnte ätherische Gemisch fand die Reaction unter bedeutender Wärmeentwicklung statt, so dass die Flüssigkeit jedesmal kurz aufkochte. Kühlung war jedoch bei Anwendung kleiner Portionen Aethylats nicht nöthig. Nach dem freiwilligen Abkühlen wurde das Gemisch auf dem Wasserbade bei 40° kurze Zeit noch erwärmt und hierauf einen Tag sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich dann meist auf dem Boden des Gefässes ein strahlig-krystallinischer, gelblich weisser Kuchen abgeschieden. War dies nicht der Fall, so brauchte die Masse nur noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt zu werden, um dann sicher den krystallinischen Kuchen zu geben. Mehrfache Versuche, die offenbar vorliegende Natriumverbindung durch Absaugen von den noch anhaftenden Ingredientien zu befreien, schlugen selbst bei Anwendung einer sehr gut ziehenden Wasserstrahlpumpe fehl, da, wie sich bei der Entfernung der Masse aus dem Kolben zeigte, dieselbe im Innern breiige Consistenz besass und nur an den Kolbenwänden sich eine feste krystallinische Kruste gebildet hatte. Infolge dieser Schwierigkeiten wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

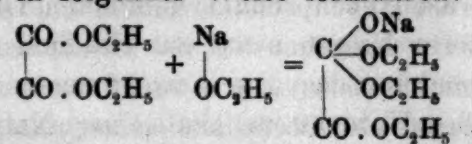
Da die offenbar vorliegende Natriumverbindung selbst zur Analyse sich nicht eignete, so wurde versucht, die entsprechende Silberverbindung darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die ganze Masse, wie sie sich im Kolben befand, mit destillirtem Wasser bis zur vollständigen Lösung der festen Theile geschüttelt. Die gelbe wässrige Lösung wurde dann im Scheidetrichter mit Aether zur Beseitigung der nicht in Reaction getretenen Ingredientien mehrmals behandelt und filtrirt. Ein aliquoter Theil dieser Flüssigkeit wurde mit Silbernitratlösung versetzt, wobei sich ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag ausschied. Dieser wurde filtrirt, gewaschen, abgepresst und bei 70°—80° im Luftbade getrocknet. Dabei nahm er zwar eine immer grauer werdende Färbung an, blieb aber doch im Ganzen unzersetzt. Das in dieser Weise erhaltene Pulver wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

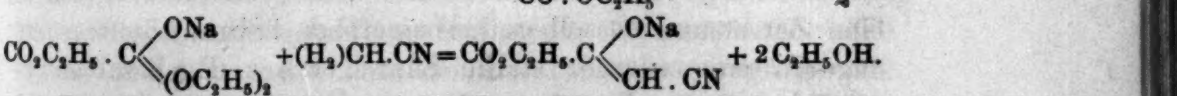
0,2738 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1198 Grm. = 43,75 % Ag.

0,3234 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 751 Mm. Luftdruck 16,4 Ccm. = 5,68 % N.

	Berechnet für $C_6H_6AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	43,55	43,75 %
N	5,65	5,68 „ .

Da diese Silberverbindung aus der ursprünglichen Natriumverbindung offenbar nur durch einfache Substitution des Natriums hervorgegangen ist, so muss letztere die Formel $C_6H_6NaNO_3$ besitzen. Ihre Bildung lässt sich nach Analogie derartiger mit Natriumäthylat nach dem Claisen'schen Verfahren bewirkten Condensationen in folgender Weise formuliren:





Der Körper ist hiernach die Natriumverbindung des Cyanbrenztraubensäureesters.

Wie mit Silbernitratlösung, so wurden auch mit den Lösungen anderer Schwermetallsalze Niederschläge erhalten. So gaben Bleiacetat und Quecksilberchlorid je eine weisse, Kupfersulfat eine grünliche Fällung; mit Baryumchlorid wurde in genügend verdünnter Lösung kein Niederschlag erhalten.

Um aus der Natriumverbindung den freien Cyanbrenz-

traubensäureester zu gewinnen, wurde folgendermassen verfahren.

Der Kolben, in welchem sich die Natriumverbindung von der Darstellung her befand, wurde mit Wasser bis zur vollständigen Lösung des Inhalts ausgeschüttelt. Die gelbe Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter durch mehrmaliges Behandeln mit Aether von den unverändert gebliebenen Ingredientien befreit, von der Aetherschicht getrennt und nach Zusatz von verdünnter Salzsäure mit Aether extrahirt. Hierbei trübte sich die wässrige Lösung milchig, wurde jedoch beim Durchschütteln wieder klar unter Gelbfärbung des Aethers. Tritt auf weiteren Zusatz von Salzsäure schliesslich keine milchige Trübung mehr auf, so isolirt man die ätherische Lösung und lässt sie nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums freiwillig verdunsten. Hierbei bleibt grösstentheils eine feste, krystallinische Masse neben einer geringen Menge eines gelben, esterartig riechenden Oels zurück. Die festen Bestandtheile wurden durch Abpressen von dem anhaftenden Oele befreit und erwiesen sich bei der Untersuchung als Oxalsäure. Der erwartete Cyanbrenztraubensäureester musste demnach, falls er sich wirklich gebildet hatte und als solcher existenzfähig war, in dem Oele enthalten sein. Eine kleine Probe in alkoholischer Lösung gab in der That mit Eisenchloridlösung eine tief kirschrothe Färbung, eine für Ketonsäuren bekannte charakteristische Reaction. Die äusserst geringe Menge des der Quantität nach gleichsam nur als Nebenprodukt gebildeten Oels erlaubte jedoch kein weiteres Eingehen auf das Studium desselben.

In der Annahme, dass die Anwendung von Salzsäure zur Freimachung des Ketonesters aus seiner Natriumverbindung eine Zersetzung desselben herbeigeführt haben könnte, dass dagegen eine weniger starke Säure, wie z. B. Kohlensäure die Darstellung des Ketonesters ermöglichen könnte, wurde mit dieser ein Versuch gemacht. Doch selbst bei sehr langem Einleiten derselben in die wässrige Lösung von Natriumbrenztraubensäureester blieb letzterer vollständig intakt. Selbst nach $1^1/_2$ Tagen konnte keine Spur von Natriumcarbonat nachgewiesen werden.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Natriumverbindung. — War auch der freie Cyan-

brenztraubensäureester nicht fassbar, so durfte man doch hoffen, durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin, resp. Phenylhydrazin auf die Natriumverbindung zu fassbaren Derivaten desselben zu gelangen. Der Versuch mit salzsaurem Hydroxylamin soll im Folgenden zuerst beschrieben werden.

Die Natriumverbindung wurde durch Schütteln mit Wasser in Lösung gebracht und in der schon erwähnten Weise von den überschüssigen Ingredientien getrennt. Die so erhaltene Lösung wurde dann mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gemischt und mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, da die Bildung des Oxims längerer Zeit bedurfte. Bisweilen schieden sich schon nach wenigen Stunden kleine, körnige Krystalle aus, die aber eine nähere Untersuchung als oxalsaures Hydroxylamin [$C_2H_2O_4 . 2NH_2OH$] erkennen liess. Das Oxim selbst krystallisirte in Form von grossen Blättern, meist in dicken, bisweilen 3—4 Cm. langen Prismen, stets aber nur in sehr geringer Ausbeute aus. Wiederholte Versuche, ob sich nicht durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade nach Zusatz des Hydroxylamins eine schnellere Einwirkung desselben wie eine bessere Ausbeute an Oxim erzielen liesse, verliefen in verneinendem Sinne. Giesst man nach Ausscheidung des Oxims die Mutterlauge ab und dampft sie ein, so erhält man neben einem in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Ammoniak etwas löslichen purpurrothen Pulver noch etwas Oxim, das man von letzterem durch Kochen mit Wasser und durch Filtration trennt. Die Hauptmenge des Oxims wurde ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in langen, weissen Prismen vom Schmelzp. 104° analysenrein erhalten. Etwa beigemengt gewesenes oxalsaures Hydroxylamin blieb hierbei ungelöst und konnte durch Filtration beseitigt werden.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf einen Körper von der erwarteten Zusammensetzung $C_6H_8N_2O_3$ stimmten.

0,2620 Grm. Substanz gaben 0,4410 Grm. CO_2 = 45,92 % und 0,1220 Grm. H_2O = 5,19 % H.

0,2280 Grm. Substanz gaben bei 22° und 753 Mm. Luftdruck 36,5 Ccm. = 18,07 % N.

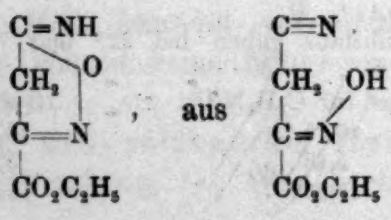
	Berechnet für $C_6H_8N_2O_3$:	Gefunden:
C	46,15	45,92 %
H	5,13	5,19 „
N	17,95	18,07 „.

Der Körper ist in kaltem Wasser nicht löslich, leicht dagegen in heissem, aus welchem er beim Erkalten in gut ausgebildeten, langen, weissen Prismen und Nadeln krystallisirt. Unlöslich ist er ferner in Aether; von absolutem Alkohol wird er leicht aufgenommen. Er schmilzt unzersetzt bei 104°.

Mit Rücksicht auf die empirische Formel und die Möglichkeiten, in denen die als Ausgangsmaterial angewandten Ingredientien auf einander einwirken können, muss vorläufig dem Körper die Constitutionsformel $CN.CH_2.C(N.OH).CO_2C_2H_5$ beigelegt werden.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Oxims mit Silbernitratlösung, so fällt ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag, der sich bei 70°—80° ohne Zersetzung trocknen lässt, bei weiterem Erhitzen über offenem Feuer aber heftig detonirt.

Um die Einwirkung starker Mineralsäuren auf das Oxim kennen zu lernen, wurden etwa 0,2 Grm. desselben mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure, in welcher es sich sehr leicht löst, in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf etwa 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres wurden die entweichenden Gase in Barytwasser geleitet. Der dabei in grosser Menge entstehende Niederschlag, sowie der starke Druck beim Entweichen der Gase, zeigten an, dass unter den Spaltungsprodukten hauptsächlich Kohlensäure vertreten war. Der flüssige Röhreninhalt wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, worauf im Rückstande reichlich Ammoniak mittelst des Nessler'schen Reagenses nachgewiesen werden konnte. Hydroxylamin und Oxalsäure, die unter den Spaltungsprodukten vermuthet und gesucht wurden, waren nicht aufzufinden. Das Fehlen des ersteren scheint darauf hinzudeuten, dass der als Oxim angesehene Körper in Wirklichkeit kein wahres Oxim mehr ist, sondern unter Umlagerung etwa die folgende Constitution angenommen hat:



Eine derartige Constitution würde die ausschliessliche Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak am besten erklären. Mehrere Beispiele für eine ähnliche Umlagerung sind neuerdings von Burns im Laboratorium von Prof. Dr. von Meyer beobachtet worden.[1])

Das Oxim löst sich äusserst leicht in Acetanhydrid. Erwärmt man eine derartige Lösung auf dem Wasserbade und lässt sie längere Zeit stehen, so scheiden sich farblose Prismen aus, die bei 146° schmelzen. Wie die Analyse zeigte, war dieser Körper das Monoacetylderivat des Oxims.

0,2636 Grm. Substanz gaben 0,4680 Grm. CO_2 = 48,42% C und 0,1230 Grm. H_2O = 5,18% H.

0,1794 Grm. Substanz gaben 0,3216 Grm. CO_2 = 48,89% C und 0,0958 Grm. H_2O = 5,91% H.

	Berechnet für		Gefunden:	
	Oxim $C_6H_8N_2O_3$:	Acetyloxim $C_8H_{10}N_2O_4$:		
C	46,15	48,48 %	48,42	48,89 %
H	5,13	5,05 „	5,18	5,91 „ .

Der Körper ist leicht löslich in Aether und Alkohol.

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Natriumcyanbrenztraubensäureester. — Zur Darstellung des Hydrazons des Cyanbrenztraubensäureesters wurde im Wesentlichen ebenso verfahren wie bei der des Oxims.

Die in der schon mehrfach erwähnten Weise gewonnene wässrige Lösung des Natriumcyanbrenztraubensäureesters $C_6H_8NaNO_3$ wurde mit einer wässrigen Lösung von soviel salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, dass auf das eine angewandte Molekül Natriumäthylat etwa $1^1/_2$ Mol. Hydrazin kamen. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit sofort und schied bei beständigem Rühren einen klebrigen, lehmfarbigen Niederschlag ab, der sofort durch Glaswolle abfiltrirt wurde. Nach dem Auskochen desselben mit absolutem Alkohol krystallisirten beim Erkalten kleine, flimmernde Blättchen aus, die auf dem Filter eine fest zusammenhängende, weisse, atlasglänzende Masse bildeten, zwischen 160° und 170° unter Zersetzung schmolzen und sich als oxalsaures Phenylhydrazin [$C_2H_2O_4 . 2C_6H_5 . N_2H_3$] erwiesen. Das wässrige Filtrat schied während etwa halbtägigen Stehens eine reichliche Menge von krystallinischen,

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 120 ff.

gelblich weissen Flocken ab, nach deren Abfiltriren sich allmählich eine neue Menge derselben bildete. Der Körper wurde durch Abpressen zwischen Filtrirpapier fast getrocknet, mit heissem absoluten Alkohol unter Vermeidung eines allzu grossen Ueberschusses übergossen und einige Zeit im Kochen erhalten. Das Filtrat von den dabei sich nicht lösenden flimmernden Blättchen, bestehend wie oben aus oxalsaurem Phenylhydrazin, schied dann beim Erkalten das gesuchte Hydrazon theils in kleinen weissen Prismen, theils in grossen compakten, wasserhellen, ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen bis zum Gewichte von 0,45 Grm. aus. Da diese durchaus verschiedene Gestalt der Hydrazonkrystalle zu der Vermuthung Anlass gab, die Krystalle könnten verschiedenen Stoffen angehören, es könne mithin bei der Einwirkung des Phenylhydrazins eine doppelte Reaction stattgefunden haben, so wurden sowohl die Prismen wie auch die compakten Krystalle einzeln der Analyse unterworfen; jedoch erwiesen sie sich als identisch.

Analysen:

0,2474 Grm. Substanz (Prismen) gaben 0,5620 Grm. CO_2 = 61,95 % C und 0,1294 Grm. H_2O = 5,81 Grm. H.

0,2476 Grm. Substanz (Prismen) gaben bei 12° und 751 Mm. Luftdruck 38,8 Ccm. = 18,38 % N.

0,1438 Grm. Substanz (comp. Kryst.) gaben bei 15° und 740 Mm. Druck 23,2 Ccm. = 18,39 % N.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:	
C	62,34	61,95 %	—
H	5,63	5,81 „	—
N	18,18	18,38 „	18,39 %.

Diese empirische Formel entspricht der Constitutionsformel $CN.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2C_2H_5$. Die Reaction hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$CN.CHNa.CO.CO_2C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3.HCl = CN.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2C_2H_5 + NaCl + H_2O.$$

Der Körper ist in absolutem wie verdünntem Alkohol und in Aether leicht löslich. In viel Petroläther löst er sich beim Kochen auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in sternförmig gruppirten, feinen Nädelchen. In Wasser ist er unlöslich. Die analysenreine Substanz schmolz unzersetzt bei 102°—103°, nachdem sie schon über 90° angefangen hatte zu erweichen und zusammenzusintern. Trotz mehrmaligen Um-

krystallisirens aus Alkohol, konnte doch kein ganz glatter Schmelzpunkt erhalten werden.

Wie beim Oxim blieb auch beim Hydrazon die thatsächliche Ausbeute bedeutend hinter der theoretischen zurück.

Um das Aethoxyl [OC_2H_5] des Hydrazons durch Amid zu ersetzen, wurde dasselbe mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 105° erhitzt. Die dabei etwas gelblich gewordene Lösung wurde nach dem Erkalten auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit Wasser versetzt, bis eine milchige Trübung entstanden war. Nachdem durch Zusatz von Aether die Flüssigkeit wieder geklärt worden war, wurde sie zur freiwilligen Verdunstung des letzteren sich selbst überlassen. Hierbei schieden sich kleine Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 102°—103° zeigten und durch eine Stickstoffbestimmung als unverändertes Hydrazon erwiesen wurden.

0,1450 Grm. Substanz gaben bei 21° u. 760 Mm. Luftdruck 22,8 Ccm. = 17,90 % N.

Berechnet auf das Hydrazon: N = 18,18 %. Gefunden: N = 17,90 %.

In der Annahme, dass vielleicht die Temperatur von 105° nicht genügend gewesen sei, um eine Einwirkung des Ammoniaks auf das Hydrazon zu erzielen, wurde der Versuch bei 160° wiederholt. Im Uebrigen wurde genau wie oben verfahren. Die Schmelzpunkts- und Stickstoffbestimmung zeigten aber auch hier, dass keine Einwirkung stattgefunden habe.

0,1382 Grm. Substanz gaben bei 21° und 754 Mm. Luftdruck 22,4 Ccm. = 18,30 % N.

Berechnet auf das Hydrazon: 18,18 % N.

Die Carbäthoxylgruppe erweist sich also merkwürdiger Weise in dem Hydrazon als ausserordentlich stabil gegen Ammoniak.

Das Hydrazon löst sich sehr leicht in Acetanhydrid. Eine derartige Lösung, bestehend aus 1 Thl. Hydrazon und 3 Thln. Acetanhydrid, wurde im zugeschmolzenen Rohre 7—8 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, in der Erwartung, dass sich so ein Acetylderivat des Hydrazons bilden würde. Nach dem Erkalten hatte sich aus der vor dem Erhitzen völlig klaren Lösung eine langfaserige, krystallinische Masse abgeschieden, die nach dem Abpressen zwischen Filtrir-

papier bei 128° schmolz. Wie mehrere Analysen zeigten, besass dieser Körper genau dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrazon mit dem Schmelzp. 103°.

0,0594 Grm. Substanz gaben 0,1354 Grm. CO_2 = 62,17 % C und 0,0320 Grm. H_2O = 5,99 % H.

0,1226 Grm. Substanz gaben 0,2820 Grm. CO_2 = 62,73 % C und 0,0670 Grm. H_2O = 6,07 % H.

0,0915 Grm. Substanz gaben bei 12° und 744 Mm. Druck 14 Ccm. = 17,78 % N.

0,1135 Grm. Substanz gaben bei 15° und 755 Mm. Druck 18 Ccm. = 18,45 % N.

0,1562 Grm. Substanz gaben bei 19° und 756 Mm. Druck 25 Ccm. = 18,30 % N.

	Berechnet auf das		Gefunden:				
	Acetylhydrazon:	Hydrazon:					
C	61,54	62,34	62,17	62,73 %	—	—	—
H	5,49	5,63	5,99	6,07 „	—	—	—
N	15,38	18,18	—	—	17,78	18,45	18,30 %

Der Körper löste sich ebenfalls leicht in Alkohol und Aether wie das Isomere vom Schmelzp. 103°. Ob die Isomerie auf der Wanderung eines Wasserstoffatoms oder auf einer Umlagerung im Sinne der Stereoisomerie beruht, muss vorläufig noch dahin gestellt bleiben.

Wurde das Hydrazon vom Schmelzp. 128° im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt, so war nach dem Erkalten und Verjagen des Ammoniaks auf dem Wasserbade, besonders nach längerem Verschliessen des Gefässes, ein intensiver Geruch nach Pyridin wahrzunehmen, was auf eine complicirte Umsetzung eines Theils des angewandten Hydrazons hindeutet. Durch die weitere Behandlung der alkoholischen Lösung, wie beim Hydrazon vom Schmelzp. 103° angegeben ist, wurde auch hier eine blättrige Krystallmasse erhalten. Der Schmelzp. 100°—103° und der Stickstoffgehalt derselben sprachen dafür, dass in ihr das Hydrazon vom Schmelzp. 103° vorlag.

0,1032 Grm. Substanz gaben bei 21° und 758 Mm. Druck 16,1 Ccm. = 17,71 % N.

Berechnet auf das Hydrazon: 18,18 % N.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den Natriumcyanbrenztraubensäureester. — Eine wässrige Lösung der Natriumverbindung $C_6H_6NaNO_3$ wurde zu einer in

der üblichen Weise hergestellten Lösung von Diazobenzolchlorid unter Umrühren hinzugefügt. Sofort schied sich aus der rothen Flüssigkeit ein gelbrother krystallinischer Körper aus. Nach dem Abfiltriren und Abpressen wurde derselbe aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt und so in gelbrothen, kurzen Prismen erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,2340 Grm. Substanz gaben 0,5014 Grm. CO_2 = 58,87 % C und 0,0994 Grm. H_2O = 4,72 % H.

0,2928 Grm. Substanz gaben bei 9° und 752 Mm. Druck 41,6 Ccm. = 16,91 % N.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
C	58,78	58,87 %
H	4,49	4,72 „
N	17,14	16,91 „.

Dieser empirischen Formel können nun zwei Constitutionsformeln entsprechen:

1. $C_6H_5.N=N-CH(CO.CO_2C_2H_5).CN$,

2. $C_6H_5.NH.N=C(CO.CO_2C_2H_5).CN$.

Die erste Formel würde einem Körper zukommen, der aus der Natriumverbindung $C_6H_6NaNO_3$ einfach durch Substitution des Natriumatoms durch die Benzolazogruppe entstanden wäre, bei der zweiten dagegen wäre noch eine auf die Substitution folgende Wanderung eines Wasserstoffatoms unter Bildung der Hydrazongruppe aus der Benzolazogruppe anzunehmen. Dass eine derartige Annahme hier von vornherein gemacht werden kann, zeigt die Umlagerung des Benzolazomalonsäureesters in das Hydrazon des Mesoxalsäurersters [1]):

von $C_6H_5.N=N-CH(CO_2C_2H_5)_2$ in $C_6H_5.NH.N=C(CO_2C_2H_5)_2$.

Das Verhalten des Körpers als Säure findet am besten Erklärung durch die erste Formel, in der ein saures Wasserstoffatom anzunehmen ist. Der Körper ist demnach als wahrer

[1]) Ber. 21, 118.

Benzolazokörper anzusehen, und die Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf den Natriumcyanbrenztraubensäureester ist völlig gleich der auf Acetessigaldehyd, Acetylaceton und Dibenzoylmethan, welche Körper ebenfalls wahre Benzolazokörper mit saurem Charakter geben.[1])

Der Benzolazocyanbrenztraubensäureester löst sich leicht in absolutem und verdünntem Alkohol, sowie in Aether. In Wasser ist er unlöslich. Von wässrigem Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung wird er sehr leicht aufgenommen und bildet mit denselben die Haut intensiv gelb färbende Lösungen. Auf Zusatz von Säuren zu den letzteren wird der Benzolazokörper unverändert wieder abgeschieden. Er schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Die ammoniakalische Lösung desselben giebt mit Silbernitrat einen orangerothen, mit Bleiacetat einen orangegelben, mit Quecksilberchlorid einen gelblich weissen Niederschlag. Chlorbaryum bewirkt in genügend verdünnter Lösung keine Fällung. Beim Versuch, die Silberverbindung zu verkohlen, verbrannte sie plötzlich ohne eigentliches Verpuffen wie Zunder unter Entwicklung von dunkelrothbraunen Dämpfen und intensivem Carbylamingeruch.

Da in der Natriumverbindung $C_6H_6NaNO_3$ das Natriumatom offenbar als mit denselben Eigenschaften ausgestattet angenommen werden konnte, wie im Natracetessigester und im Natriummalonsäureester, so wurde versucht, wie es bei letzteren möglich ist, dasselbe durch Alkohol- und Säureradicale zu ersetzen. Zu dem Zweck wurde eine Portion der Natriumverbindung, freilich ohne dass es möglich gewesen wäre, sie von den überschüssigen Ingredientien zu befreien, mit Bromäthyl im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt bräunte sich hierbei, was auf eine Zersetzung hindeutet; aus dem Reactionsprodukt konnte jedoch nichts Positives erhalten werden. Ein analoger Versuch mit Benzoylchlorid zeigte einen ähnlichen Verlauf.

Durch längeres, etwa eintägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung der Natriumverbindung färbte sich dieselbe intensiv roth. Beim Durchschütteln der Lösung mit Aether blieb derselbe farblos; erst auf Zusatz von Salzsäure trat eine intensive Rothfärbung des Aethers ein. Nach dem Isoliren, Trocknen und freiwilligen Verdunsten desselben hinterblieb eine geringe Menge eines schmierigen Produktes, das einen knoblauchähnlichen, auf das Vorhandensein eines schwefelhaltigen Körpers hinweisenden Geruch besass, im Uebrigen aber wegen der geringen Menge und der offenbaren Nichteinheitlichkeit keine weitere Bearbeitung zuliess.

[1]) Ber. 21, 1697. — Die obige Annahme bezüglich der Constitution der Benzolazoverbindungen ist neuerdings zweifelhaft geworden. E. v. M.

B. Einwirkung von Homologen des Acetonitrils und von Cyanessigester auf Oxalester.

Wie mit Methylcyanid, so wurden auch mit den Homologen desselben Versuche angestellt, sie mit Oxalester zu condensiren. War aber schon bei ersterem die Condensationsfähigkeit eine sehr geringe, wie die geringen Ausbeuten zeigen, so wurde sie bei letzteren überhaupt gänzlich vermisst. Bei allen Versuchen, zu den freien Cyanketonsäureestern zu gelangen, konnte nur Oxalsäure in verhältnissmässig reichlicher Menge erhalten werden. Wo ein Oxim erwartet wurde, resultirte oxalsaures Hydroxylamin, wo ein Hydrazon, oxalsaures Phenylhydrazin. Beide Salze schmelzen zwischen 160° und 170° unter Zersetzung.

Analysen:

0,1636 Grm. Substanz, aus Aethylcyanid, Oxalester und salzsaurem Hydroxylamin erhalten, gaben bei 14° und 749 Mm. Luftdruck 25,8 Ccm. = 18,28 % N.

Berechnet für oxalsaures Hydroxylamin [$C_2H_2O_4 . 2NH_2OH$]: 19,18 % N.

0,2188 Grm. Substanz, aus Aethylcyanid, Oxalester und salzsaurem Phenylhydrazin erhalten, gaben bei 9° und 737 Mm. Druck 34,8 Ccm. = 18,54 % N.

Berechnet für oxalsaures Phenylhydrazin [$C_2H_2O_4 . 2C_6H_5 . N_2H_3$]: 18,42 % N.

Die gleichen Resultate wurden bei Anwendung von Propylcyanid, Isoamylcyanid und Cyanessigester erhalten.

Auch die Versuche, 1 Mol. Oxalester mit zwei Mol. Acetonitril zu condensiren, waren ohne Erfolg, da die bei diesen Versuchen entstehenden Zwischenprodukte noch viel zersetzlicher sind als diejenigen der früheren Versuche, so dass es selbst nicht gelang, das entsprechende Oxim oder Hydrazon darzustellen.

Versuche mit aromatischen Cyaniden wie Benzylcyanid, bei welchen selbst die freien Cyanketonsäureester gut krystallisirt erhalten werden können, mussten wieder aufgegeben werden, da bereits von anderer Seite diese Versuche mit Erfolg angestellt sind.

C. Theoretische Betrachtungen über das verschiedene Verhalten der untersuchten Nitrile.

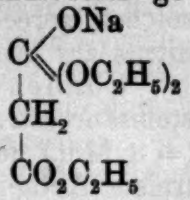
Eine befriedigende Erklärung für das verschiedene Verhalten der bearbeiteten Cyanide dürfte folgende sein.

Natriumäthylat wirkt bekanntlich nach Claisen in der Weise auf die Ester organischer Säuren ein, dass sich 1 Mol. derselben zu einer Carbäthoxylgruppe addirt. Der so ent-

stehende Körper enthält den Complex $-C\begin{matrix}ONa\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}$, dessen Aethoxyle befähigt sind, sich mit 2 Atomen Wasserstoff einer anderen organischen Verbindung, falls sie sich in α-Stellung zu einer negativen Gruppe befinden, zu Alkohol zu vereinigen unter Zusammentritt der beiden so entstandenen zweiwerthigen Reste zu einer neuen Verbindung. Bei der grossen Anzahl von Synthesen, die nach dieser Methode ausgeführt worden sind, ist es immer die Carbonylgruppe CO, sei es eines Ketons, sei es der Carbäthoxylgruppe eines Esters, welche zwei benachbarte Wasserstoffatome in condensationsfähigem Sinne beeinflusst. Da nun die Cyangruppe CN ebenfalls negativ ist, so durfte man auch von ihr eine solche Wirkung voraussetzen. In der That spricht das Gelingen des Versuches mit Methylcyanid für die Richtigkeit dieser Annahme. Sind nun aber ausser der Cyangruppe noch andere Gruppen im Molekül vorhanden, so wird man nicht umhin können, ihnen ebenfalls einen Einfluss zuzuschreiben. So ist es denkbar, dass eine Gruppe, falls sie stark positiver Natur ist, die Wirkung der Cyangruppe äusserst abschwäche oder gar völlig aufhebe. Das letztere ist offenbar der Fall bei den untersuchten Homologen des Acetonitrils, die als Monoalkylacetonitrile aufgefasst werden können, da die Alkyle, welche hier in Betracht kommen, entschieden stärker positiv sind als das Wasserstoffatom des Acetonitrils, dessen Stelle sie einnehmen, ein Satz, der in der stärkeren Basicität der aliphatischen Amine gegenüber Ammoniak eine Bestätigung findet. Die Wirkung der im Vergleich zu Cyan viel negativeren Gruppe Carbäthoxyl wird durch die Alkyle in den Homologen des Essigesters nicht aufgehoben, wie z. B. die Condensation von 2 Mol. Propionsäureäthylester zu α-Propionylpropionsäureester zeigt, wohl aber abgeschwächt, so dass die Tendenz zur Condensation bei ihnen nicht in dem Maasse vorhanden ist, wie beim Essigester.

Die beständigsten Condensationsprodukte lassen sich mit aromatischen Cyaniden vom Typus des Benzylcyanids erzielen, weil hierbei wahrscheinlich die negative Phenylgruppe die negativirende Wirkung der Cyangruppe verstärkt. Dass der Cyanessigester aus demselben Grunde nicht ebenso reagirt, dürfte daran liegen, dass in ihm die Methylengruppe durch die gemeinsame Wirkung der Cyan- und der noch stärkeren Carbäthoxylgruppe allzu negativ geworden ist, so dass der Cyanessigester wie eine schwache Säure wirkt, indem er aus der Gruppe $-C-(ONa)=(OC_2H_5)_2$ nur das Natrium herausnimmt, um damit seine Natriumverbindung zu bilden. Aehnlich dürfte es unmöglich sein, Oxalester nach der Claisen'schen Reaction mit Malonsäureester zu condensiren, da auch

hier aller Voraussicht nach nur Natriummalonsäureester gebildet werden dürfte, indem die Verbindung



wie Natriumäthylat wirken würde.

Das Ergebniss dieser Betrachtung liesse sich etwa dahin aussprechen, dass eine Condensation nach Claisen nur dann stattfinden kann, wenn sich die Negativirung der in Frage kommenden Methylengruppe in gewissen Grenzen hält.

D. Condensation von Bernsteinsäureester und Methylcyanid, resp. Benzylcyanid.

Condensation mit Methylcyanid. — Nach den eben beschriebenen Versuchen mit Oxalester und den aliphatischen Mononitrilen schien es wünschenswerth, zur Vergleichung ähnliche Versuche mit Bernsteinsäureester anzustellen. Hierbei zeigte sich, dass die aliphatischen Nitrile nicht reactionsfähig sind. — Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Ein Gemisch von 1 Mol. Bernsteinsäureester und 1 Mol. Acetonitril, letzteres im Ueberschuss, wurde mit völlig trocknem und alkoholfreiem Aether verdünnt, und hierauf 1 Mol. Natriumäthylat in feingepulvertem Zustande hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde nach eintägigem Stehen, während dessen er noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, in der früheren Weise mit Wasser und Aether behandelt. Die schliesslich resultirende, wässrige, gelb gefärbte Lösung wurde sofort, in der Annahme, dass der freie Cyanketonsäureester hier ebenso wenig zu isoliren sei, wie bei den Versuchen mit Oxalester und Acetonitril, mit etwa der doppelten Menge des berechneten salzsauren Hydroxylamins versetzt. Der hierbei sich abscheidende weisse Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte so den Schmelzp. 127°. Durch diesen Schmelzpunkt, ferner durch seine Löslichkeitsverhältnisse, besonders aber durch seine schön blaue Fluorescenz in ätherischer Lösung und seine Farbenreactionen mittelst Eisenchlorid und Natronlauge erwies er sich zur Evidenz als Succinylbernsteinsäureester. Bei der Reaction war also das angewandte Acetonitril völlig unbetheiligt geblieben.

Eine Einwirkung desselben liess sich auch dann nicht erzielen, wenn 2 Mol. Acetonitril auf 1 Mol. Bernsteinsäureester angewandt wurden. Auch hierbei bildete sich nur Succinylbernsteinsäureester.

Da die eben beschriebenen Versuche mit Acetonitril, dem bei den Versuchen mit Oxalester einzig reagirenden Cyanide,

nicht von Erfolg waren, so durfte noch viel weniger auf einen solchen gerechnet werden, wenn die Homologen des Acetonitrils zur Anwendung kämen, weshalb dieselbe unterblieb.

Condensation mit Benzylcyanid. — 13 Grm. Bernsteinsäureester (= 1 Mol.) wurden mit 25 Grm. Benzylcyanid (= 3 Mol.) gemischt. Nach Zusatz von alkohol- und wasserfreiem Aether wurden 10 Grm. Natriumäthylat (= 2 Mol.) als feines Pulver hinzugefügt. Nachdem die Masse 1—2 Tage lang zur möglichsten Vervollständigung der Reaction sich selbst überlassen worden war, wurde der ganze Kolbeninhalt in der früheren Weise mit Wasser und Aether behandelt. Die schliesslich erhaltene wässrige Lösung, in der sich das Natrium enthaltende Zwischenprodukt befand, wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen und freiwilligen Verdunsten desselben blieb eine geringe Menge einer syrupartigen, rothbraunen Substanz zurück. Beim Versetzen derselben mit absolutem Alkohol ging der grösste Theil in Lösung, und zurück blieb ein weisser, fester Körper, der nach sorgfältigstem Abpressen zwischen Filtrirpapier den Schmelzp. 156° besass, nachdem er jedoch schon zwischen 140° und 150° angefangen hatte, zusammenzusintern. Auf dem Platinblech verbrannte er mit stark russender Flamme, wobei der Geruch nach Benzylcyanid auftrat. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Sodalösung, leicht löslich in Ammoniak und Natronlauge und daraus mittelst Salzsäure wieder ausfällbar. Die Ausbeute war so gering, dass die erhaltene Menge gerade zur Constatirung der obigen Eigenschaften und zu einer Analyse hinreichte. Dieselbe gab Zahlen, die auf die Formel

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . CH(CN) . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . CO . CH(CN) . C_6H_5 \end{matrix}$$

stimmen.

0,0724 Grm. gaben 0,1980 Grm. CO_2 = 75,50% C und 0,0342 Grm. H_2O = 5,25% H.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	75,95	75,50 %
H	5,06	5,25 „ .

Bei diesem Versuch konnte kein Succinylbernsteinsäureester nachgewiesen werden.

E. Combination von Oxalester mit Diacetonitril.

Nach diesen Versuchen mit gewöhnlichen aliphatischen Nitrilen und Benzylcyanid wurde auch das dimolekulare Acetonitril, welches die Constitution $CH_3 . C(NH) . CH_2 . CN$ besitzt, auf seine Condensationsfähigkeit mit Oxalester nach der Claisen'schen Methode untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass dieser Körper, der doch β-Imidobutyronitril vorstellt, im

Gegensatz zu seinem Stammkörper, dem Butyronitril, in Reaction tritt, und zwar mit grösster Wahrscheinlichkeit in der Weise, dass das Imidwasserstoffatom durch die Aethoxalylgruppe $CO.CO_2C_2H_5$ ersetzt wird. Eine Condensation dieser Art ist bereits von Hrn. Burns[1]) beobachtet worden, indem derselbe durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzoësäureester in ätherischer Lösung und nachheriges Hinzufügen einer ätherischen Lösung von Diacetonitril ein Benzoyldiacetonitril erhielt, welches seinem ganzen Verhalten nach die Benzoylgruppe nur an Stelle des Imidwasserstoffs enthalten kann.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt.

9 Grm. Oxalester wurden mit der 4—5 fachen Menge wasser- und alkoholfreien Aethers gemischt und hierauf 2 Grm. Natriumäthylat zu dieser Mischung gegeben. Nach einigem Stehen, als kein Natriumäthylat mehr vorhanden war, wurde die ätherische Lösung von 2,4 Grm. Diacetonitril hinzugegossen. Ohne jede Spur von Erwärmung trat sofort die Reaction ein, indem das vorher rothgelbe Pulver, bestehend aus dem Additionsprodukt von Oxalester und Natriumäthylat, sich in eine rosafarbene, aus sehr feinen Nädelchen bestehende Masse verwandelte. Dieselbe wurde abgesaugt, was sich leicht thun liess, und nach dem Waschen mit absolutem Aether in die berechnete Menge verdünnter Essigsäure eingetragen. Nach weiterer Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser wurde dieselbe unter geringem Zusatz von Alkohol erhitzt, bis alles klar gelöst war, und filtrirt. Beim Erkalten schied sich dann eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende weisse Krystallmasse aus, die nach dem Abpressen bei 93° schmolz. Die Analyse ergab Zahlen, die auf den Körper $C_4H_5N_2(CO.CO_2C_2H_5) = C_8H_{10}N_2O_2$ stimmen.

0,1662 Grm. Substanz gaben 0,3226 Grm. $CO_2 = 52,95\,\%$ C und 0,0858 Grm. $H_2O = 5,72\,\%$ H.

0,1556 Grm. Substanz gaben bei 22° und 756 Mm. Luftdruck 21,3 Ccm. = 15,42 % N.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	52,75	52,95 %
H	5,49	5,72 „
N	15,38	15,42 „.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Ligroïn etwas schwerer. In Wasser löst er sich erst beim Kochen auf. Ferner ist er in wässrigem Ammoniak und Natronlauge sowie in Salzsäure leicht löslich. Die Substanz repräsentirt nach der Analyse Diacetonitril, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Aethoxalylgruppe ersetzt ist, und ist demnach als „Aethoxalyldiacetonitril" zu bezeichnen. Das Natriumsalz der entsprechenden Säure wurde bei der erstmaligen Darstellung des Körpers durch Verseifung des zuerst

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 118.

gebildeten Esters erhalten. In Wasser gelöst, gab es mit Silbernitratlösung eine aus feinen Nädelchen bestehende Fällung, die sich beim Kochen mit Wasser auflöste und beim Erkalten unverändert wieder abschied. In Ammoniak war das Silbersalz leicht löslich. Nachdem es bei 90° getrocknet worden war, wurde es analysirt.

0,1276 Grm. Substanz gaben bei 15° und 756 Mm. Druck 11,8 Ccm. = 10,77 % N.

0,0826 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0345 Grm = 41,77 % Ag.

0,1565 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,0648 Grm. = 41,41 % Ag

	Berechnet für $C_4H_5N_2(CO.CO_2Ag)$:	Gefunden:		
Ag	41,88	41,77	41,41 %	—
N	10,72	—	—	10,77 %

Beim Verkohlen der Substanz im Porzellantiegel trat der Geruch nach Acetamid auf. — Wie mit Silbernitratlösung gab die wässrige Lösung des Natriumsalzes auch mit den Lösungen anderer Schwermetallsalze Niederschläge: die mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid waren weiss, der mit Kupfersulfat grünlich. Durch Chlorbaryum wurde nichts gefällt.

Zur Bestimmung des Wasserstoffatoms, welches durch die Aethoxalylgruppe im Diacetonitril verdrängt ist, wurde die Substanz längere Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure und Lösen des Rückstandes in Wasser wurde auf Ammoniak und Oxalsäure als die erwarteten Spaltungsprodukte geprüft. Ersteres wurde durch das Nessler'sche Reagens, letztere durch Chlorcalcium nachgewiesen.

Ferner wurde eine kleine Menge des Aethoxalyldiacetonitrils etwa 6 Stunden lang mit Acetanhydrid, in welchem es sich leicht löst, in einem Reagensglase im Oelbad auf 140° bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit absolutem Alkohol verdünnt und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, aus welchem er sich in feinen Nädelchen ausschied, die den Schmelzpunkt 93° des angewandten Esters zeigten, ein Zeichen, dass Acetanhydrid nicht eingewirkt hatte.

Durch diese beiden Versuche wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Aethoxalyldiacetonitril die Constitution:

a) $CH_3 . C(N . CO . CO_2C_2H_5) . CH_2 . CN,$

und nicht

b) $CH_3 . C(NH) . CH(CO . CO_2C_2H_5)CN$

besitzt. Nur die erste Formel erklärt in plausibler Weise das Auftreten von Oxalsäure als Spaltungsprodukt bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure und die Unfähigkeit des Körpers, mittelst Acetanhydrid ein Acetylderivat zu bilden. Nach Formel b) sollte man als Spaltungsprodukte Ammoniak

und Kohlensäure und mittelst Acetanhydrid ein Acetylderivat erwarten.

Aethoxalyldiacetonitril wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Sofort schied sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das nach dem Abpressen und Trocknen bei 80° im Luftbade analysirt wurde. Es ergaben sich Zahlen, die am besten auf das dem Ester entsprechende Amid $CH_3.C(N.CO.CO.NH_2).CH_2.CN$ stimmen. Aus den Analysenzahlen scheint hervorzugehen, dass der analysirte Körper nicht einheitlich war. Da er aber nur durch Sublimation völlig rein hätte dargestellt werden können, so musste wegen der geringen Menge Materials darauf verzichtet werden.

0,1436 Grm. Substanz gaben bei 21° und 747 Mm. Druck 34,1 Ccm. = 26,56 % N.

0,0898 Grm. Substanz gaben bei 19° und 752 Mm. Druck 20,8 Ccm. = 26,34 % N.

0,1107 Grm. Substanz gaben 0,1928 Grm. CO_2 = 47,50 % C und 0,0508 Grm. H_2O = 5,10 % H.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_2$:	Gefunden:		
C	47,06	47,50 %	—	—
H	4,58	5,10 „	—	—
N	27,40	—	26,34	26,56 %.

Der Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Beim vorsichtigen Erhitzen in einem Porzellantiegel auf dem Sandbade sublimirt er in schmalen Blättchen. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt er nicht.

Diese Sublimationsfähigkeit sowie das Fehlen eines bestimmten Schmelzpunktes dürften weiter darauf hindeuten, dass dem Körper die Formel

$$CH_2.C=N.CO.CO.NH_2$$
$$\quad\quad\quad

Ueber die Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle und der Mischung beider in Aceton;

von

Dr. Eduard Wiederhold.

Der grosse Unterschied in der Löslichkeit der Harzöle und der sog. Mineralöle giebt ein gutes Mittel an die Hand, beide Oelsorten von einander zu unterscheiden. Harzöle lösen sich fast in jedem Verhältnisse in Aceton; Mineralöle sind theils unlöslich, theils sehr schwer löslich in demselben. Man nimmt die Untersuchung passend in einem graduirten, in $^1/_{10}$ Ccm. getheilten Mischcylinder vor. Es macht für die Praxis keinen in Betracht kommenden Unterschied, ob das Aceton vollkommen aldehydfrei ist oder nicht, dagegen muss es säure- und wasserfrei sein.

Harzöle und zwar:

1. Blaues Harzöl,
2. Gelbes dickes Harzöl,
3. Helles geruchloses Harzöl,
4. Rothes Harzöl,
5. Patentöl,
6. Schimmerfreies, geruchloses Harzöl, sog. Retinol,

werden durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. Aceton völlig klar und ohne Trübung bei $+15^0$ gelöst; dieses Verhalten habe ich an Mustern von 6 deutschen Fabriken ersten Ranges festgestellt. Das Aceton des Handes ist nicht immer wasserfrei. Enthält dasselbe Wasser, so wird das Lösungsvermögen entsprechend beeinträchtigt, was sich zunächst bei dem Retinol bemerkbar macht. Für die dünnflüssigen Sorten dieses Fabrikates bedarf man alsdann zu einer klaren Lösung auf 1 Vol. Oel ca. 5—6 Vol. Aceton, für die dickflüssigeren zu gleichem Zwecke ca. 7—8 Vol. Die chemische Fabrik vormals Hofmann und Schoetensack in Ludwigshafen a./Rh., welche so zuvorkommend war, mir das zu meinen Versuchen nöthige Aceton zur Verfügung zu stellen, liefert unter der Bezeichnung „Aceton, rein 95—96-procent.“ ein Produkt, welches diesen Uebelstand nicht zeigt und welches sich daher zur Verwendung bei dieser Prüfungsmethode sehr gut eignet. Weiterhin hat man noch stets zu beachten, dass das Aceton im Laufe der Zeit nicht etwa dadurch wasserhaltig wird, dass die Gefässe unbeachtet offen stehen bleiben. Die Verdunstungskälte, welche bei der Verflüchtigung des Acetons entsteht, bewirkt nämlich, dass aus der Atmosphäre sich an dem Rande der Gefässe Wasser niederschlägt, welches sich mit dem Aceton unmerklich mischt. Man erhält in solchem Falle natürlich ungenaue Resultate. Die betreffende Reaction ist übrigens so empfindlich, dass man sie vielleicht zu einer raschen Prüfung des Acetons auf Wassergehalt benutzen könnte.

Wesentlich abweichend ist das Verhalten der Mineralöle

aus Petroleum gegen Aceton. Ich führe hier folgende Beispiele an:

Zur klaren Lösung bedarf man von

1. Brenn-Petrol. von 0,830 spec. Gew. bei +15° auf 1 Vol ca. 4 Vol. Aceton.
2. Russ. Spindelöl von 0,898 spec. Gew. bei +15° auf 1 Vol. ca. 40—41 Vol. Aceton.
3. Oleonaphta von 0,908 spec. Gew. bei +15° auf 1 Vol. ca. 70—71 Vol. Aceton.

Es sind dieses Durchschnittszahlen; die beobachteten Differenzen sind indessen unbedeutend und erklären sich daraus, dass aus den Naturprodukten im Fabrikbetriebe nicht stets absolut gleichartige Körper hergestellt werden können.

Es genügt, wenn man zu den Untersuchungen auf 2 Ccm. Oel 20 Ccm. Aceton verwendet. Man erhält alsdann im Mischcylinder gut übereinstimmende Resultate, welche zu einer Vergleichung völlig ausreichen. Zur Orientirung mögen folgende Angaben dienen. Von:

	spec. Gew.	verbleiben bei +15° ungelöst
1. Russ. Cylinderöl (Nobel)	von 0,913	1,7/8 Ccm.
2. Russ., sog. Destillat (Nobel)	„ 0,910	1,5 „
3. Mineralöl Nr. 1. (Schibaeff)	„ 0,908	1,5 „
4. Caucasine I (Nobel)	„ 0,808	1,5 „
5. Oleonaphta A. A. (W. Schliemann) . . .	„ 0,905/7	1,5 „
6. Bakunit (Deneys u. Co.)	„ 0,905/9	1,5 „
7. Russ. Spindelöl (Nobel)	„ 0,898	1,3 „
8. Pale Machinery Oil (Thompson u. Bedford)	„ 0,905/10	1,1 „
9. Extra Spindelöl (Thompson u. Bedford) .	„ 0,885	0,8 „

Die amerikanischen Cylinderöle bleiben meist fast völlig ungelöst, wie z. B. Valvoline A. A. Cylinder von Leonard und Ellis, Steam-ref extra Cylinder und B. u. T. xxx Valve von Thompson u. Bedford. Es tritt nur eine leichte gelbliche oder bläuliche Färbung des Acetons ein.

Bei der Untersuchung der salbenartigen, sowie der dunkeln, nicht raffinirten Mineralöle und Fette empfiehlt es sich, einen Mischcylinder anzuwenden, welcher eine Erwärmung der Mischung gestattet (sehr gute Apparate dieser Art bei M. Stuhl in Berlin). Zu diesem Zwecke ersetzt man den Glasfuss des Mischcylinders durch einen mit Blei beschwerten Holzfuss, in welchem die unten zugeschmolzene Glasröhre nach Art der Giessbüretten eingesteckt werden kann und dessen Holzhülse mit einem Schlitz versehen ist, welcher die Beobachtung der Theilstriche bis auf den Boden der Röhre gestattet. In dem Glasstopfen kann ein kleines Thermometer eingeschmolzen werden. Eine solche Röhre kann man nach Bedarf aus dem Holzfuss herausnehmen und in warmem Wasser etc. erhitzen. Die Lösung geht übrigens nicht gleichmässig vor sich, sondern es wird zunächst ein leicht löslicher Antheil von dem Aceton aufgenommen. Wenn die Lösung gleichmässig erfolgte, müsste man nach den obigen Zahlenangaben erwarten, dass z. B. zur

Lösung von 1 Ccm. Oleonaphta 40 Ccm. Aceton ausreichten. Das ist aber nicht der Fall, sondern es sind (vergl. die kleine Tabelle) zur völligen Lösung 70—71 Ccm. erforderlich und dabei bleibt, wenn man die klare Lösung abschüttet, in manchen Fällen noch eine feine Schicht eines festen, paraffinartigen Körpers zurück, der, weil er das gleiche Lichtbrechungsvermögen, wie die Lösung hat, innerhalb derselben sich der Beobachtung entzieht.

Die oben mitgetheilten Resultate beziehen sich nur auf solche Oele, welche neutral und nicht versäuert sind. Man hat sich daher vor der Untersuchung zu überzeugen, ob das Oel keine freie Säure enthält. Ich empfehle zu diesem Zwecke die von mir seiner Zeit angegebene Probe mittelst Kupferoxydul. Als ich dieselbe, wie ich wohl einschaltend bemerken darf, 1874 zuerst veröffentlichte, wurde sie in der Richtung bemängelt, dass sie nicht augenblicklich ein Resultat giebt, wie es z. B. bei der Prüfungsmethode mit ätznatronfreiem kohlensaurem Alkali der Fall sein sollte. Es ist richtig, dass man meistens erst nach Ablauf von 12 Stunden ein Resultat erhält; dafür ist dasselbe aber ganz unzweideutig, selbst für den Laien. Andererseits habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, Oele von grosser Cohäsion zu untersuchen, welche absolut säurefrei waren, aber durch Schütteln mit ätznatronfreier Sodalösung, selbst mit destillirtem Wasser eine emulsionsartige Trübung erfuhren, die erst nach mehreren Tagen verschwand, so dass man bis dahin im Zweifel blieb, ob das Oel säurehaltig war. Ich hatte damals empfohlen, wo Kupferoxydul nicht zur Hand sei, statt dessen die leichter zu beschaffende Kupferasche zu verwenden. Hierdurch hat sich bei der mehrfachen Reproduktion der Methode unter fremder Flagge in der technischen Literatur auch der Irrthum eingeschlichen, dass Kupferoxyd zur Erkennung eines Säuregehaltes in Oelen gut zu verwenden sei. Das Oxyd ist indessen wenig empfindlich gegen freie Säuren in Oelen, das Oxydul hingegen wird leicht zerlegt; es bildet sich unter Abscheidung von metallischem Kupfer eine Kupferseife, welche sich in den Oelen mit grüner Farbe löst. Auf dieser sehr empfindlichen Reaction basirt die Methode.

Auch bei den Untersuchungen mit Aceton darf man nicht auf sofort sich ergebende Resultate rechnen. Man muss sich 12—24 Stunden gedulden, bis die Scheidung im Mischcylinder vollendet ist und man eine genaue Ablesung vornehmen kann. Doch entsteht hieraus in der Praxis thatsächlich kein Schaden. Es empfiehlt sich, die Untersuchung nicht in Räumen vorzunehmen, die grossen Temperatur-Schwankungen ausgesetzt sind.

Prof. Finkener hat in den Mittheil. der königl. techn. Versuchsstation in Charlottenburg eine Mischung von 10 Vol. Alkohol von 0,818 spec. Gew. und 1 Vol. Chloroform empfohlen, um Harzöl von Mineralöl zu unterscheiden. Diese Mischung

löst bei 23°, wenn man 10 Vol. derselben auf 1 Vol. Oel verwendet, Harzöl auf, während Mineralöl ungelöst bleibt. Diese sonst gute Probe ist aber, weil die Lösung des Harzöls erst bei 23° eintritt, also eine Erwärmung stattfinden muss, nicht recht prakticabel. Man kann dieselbe indessen auch dahin modificiren, dass sie ohne Erwärmung bei Zimmertemperatur anwendbar ist. Man hat zu diesem Zwecke auf 1 Vol. des zu untersuchenden Oeles statt 10, 16 Vol. Chloroformmischung zu verwenden. Harzöle werden dann auch bei +15° bis auf einen verschwindend kleinen farbigen Rest gelöst. Bei russischem Spindelöl verbleiben bei 2 Ccm. Oel und 20 Ccm. Mischung 1,8/9 Ccm. ungelöst.

Ist die Unterscheidung von Harzöl und Mineralöl an sich von Werth für die Consumenten, so ist es doch von noch grösserem Werthe, einen Zusatz von Harzöl zu den Mineralölen zu erkennen, was bisher auf chemischem Wege nicht möglich war. Hierfür ist die Untersuchungsmethode mit Aceton besonders gut anwendbar. Jeder Zusatz von Harzöl zu Mineralölen erhöht das spec. Gew. der Mineralöle. Es wird sich daher vor allem in der Praxis darum handeln, festzustellen, ob ein Mineralöl von geringerem spec. Gew. durch Zusatz von Harzöl auf das spec. Gew. einer werthvollen Sorte Mineralöl gebracht wurde, ob z. B. eine „Oleonaphta“ aus Harzöl und russischem etc. Spindelöl hergestelltes Fabrikat, oder reines Mineralöl ist.

6 Gewichtstheile russisches Spindelöl,
1 „ rothes Harzöl,

geben eine Mischung von 0,906/8 spec. Gew., wie es im Durchschnitt die Oleonaphta besitzt.

Prüft man diese Mischung mit Aceton, so erhält man folgendes Resultat: Von 2 Ccm. verbleiben bei Verwendung von 20 Ccm. Aceton nur 1 Ccm. ungelöst, während bei gleicher Behandlung (s. oben) von Oleonaphta 1,5 ungelöst bleiben müssten.

Man sieht aus diesem Beispiele, dass man auf dem vorgeschlagenen Wege zu recht brauchbaren Resultaten gelangen kann, und wird den Werth einer solchen Prüfungsmethode nach Lage der thatsächlichen Verhältnisse in der Praxis wohl nicht unterschätzen.

Cassel, im Januar 1893.

Ueber einige Orthonitrobenzylverbindungen;

von

C. Beck.

Veranlasst durch die Veröffentlichungen von C. Wolf[1]), C. Paal und A. Bodewig[2]), sowie H. G. Söderbaum und

[1]) Ber. 25, 3031. [2]) Das. S. 2961.

O. Widman[1]) theile ich im Nachstehenden meine zum Theil schon vor einiger Zeit durchgeführten Versuche zur rationellen Darstellung des Orthonitrobenzylphtalimids und des Orthonitrobenzylalkohols mit, sowie die sich anschliessende Charakterisirung des Orthonitrobenzylsuccinimids und des schwefelsauren Orthonitrobenzylamins.

Orthonitrobenzylphtalimid.

Wie schon Gabriel[2]) bei der ersten Darstellung des o-Nitrobenzylphtalimids mitgetheilt hat, tritt bei der Erwärmung des trocknen Gemisches von o-Nitrobenzylchlorid mit Phtalimidkalium eine heftige Reaction ein, die besonders bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten schwierig hintanzuhalten ist, und die die Ausbeute von o-Nitrobenzylphtalimid sehr ungünstig beeinflusst. Um diese Reaction zu mässigen, sind verschiedene Verdünnungsmittel, wie z. B. von Gabriel[3]) Benzylcyanid, von Wolf[4]) Kochsalz, vorgeschlagen worden.

Ich habe seiner Zeit versucht, die Reaction in den verschiedensten Flüssigkeiten vorzunehmen und die günstigsten Resultate mit wasserfreiem Alkohol erzielt.

Zu diesem Zwecke wurden 200 Grm. o-Nitrobenzylchlorid in wasserfreiem Alkohol gelöst und zu dieser Flüssigkeit 250 Grm. Phtalimidkalium zugesetzt, worauf ungefähr 40 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde.

Es bildete sich ein weisses, krystallinisches Pulver, das nach der Trennung von der Flüssigkeit, dem Auskochen und Auswaschen mit 96% Alkohol, nachher Auskochen und Auswaschen mit Wasser direct reines weisses Orthonitrobenzylphtalimid vom Schmelzp. 207° darstellt. — Die Ausbeute beträgt 85%—90% des angewendeten o-Nitrobenzylchlorids.

Orthonitrobenzylsuccinimid.

Die in der oben angeführten Weise leicht zu erzielende Einwirkung des Phtalimidkaliums auf o-Nitrobenzylchlorid legte es nahe, Succinimidkalium, resp. -natrium in alkoholischer Lösung auf o-Nitrobenzylchlorid einwirken zu lassen.

Aequivalente Mengen Natronhydrats (40 Grm.) wurden mit Succinimid (100 Grm.) in absolutem Alkohol gelöst, hierauf o-Nitrobenzylchlorid (170 Grm.) zugesetzt, und die Mischung ungefähr 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die anfänglich klare Lösung trübt sich mehr und mehr durch das sich ausscheidende Kochsalz. In der heiss abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich reichlich gelblich gefärbte Krystallblättchen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol als

[1]) Ber. 25, 3290. [2]) Das. 20, 2227. [3]) Das. 24, 3092.
[4]) Das. 25, 3031.

weisse, perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmelzp. 130° erhalten wurden. Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$:	Gefunden:
C	56,41	56,21 %
H	4,27	4,55 „
N	11,96	12,24 „.

In Wasser ist das o-Nitrosuccinimid ziemlich schwer löslich. Durch Verseifen der Verbindung konnte leicht o-Nitrobenzylamin und aus diesem o-Nitrobenzylalkohol dargestellt werden.

Schwefelsaures Orthonitrobenzylamin.

Zu den Aminen der fettaromatischen Reihe gelangt man am einfachsten durch Zersetzung der entsprechenden Phtalimidverbindung mittelst Salzsäure unter Druck. Da dieser Weg für die Herstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist, so habe ich mit Erfolg versucht, die Doppelverbindungen mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration bei 140° zu verseifen. — Zu diesem Zwecke wurde feingepulvertes o-Nitrobenzylphtalimid (100 Grm.) mit Schwefelsäure von 50° Baumée (1000 Grm.) 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die regenerirte Phtalsäure quantitativ in Krystallen ab.

Zur Isolirung des schwefelsauren o-Nitrobenzylamins wird die Phtalsäure abfiltrirt, die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge neutralisirt, die freie Base mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach dem Concentriren der schwefelsauren Lösung auf dem Wasserbad scheidet sich das Sulfat in farblosen Krystallen ab. Je nach der Menge der vorhandenen Schwefelsäure erhält man hierbei saures oder neutrales Salz.

Die ausgeführte Analyse ergab:

	Saures Salz.		Neutrales Salz.	
	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:
$BaSO_4$	93,20	93,4	57,96	58,07 %.

Das schwefelsaure o-Nitrobenzylamin stellt weisse, lange, tafelförmige, nicht mit scharfen Flächen umgrenzte, in ihrem Habitus dem rhombischen oder monoklinen System angehörige Kryställchen dar.

Das neutrale Salz ist in Alkohol schwer löslich, das saure Salz hingegen in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Orthonitrobenzylalkohol.

Wie aus Obigem ersichtlich, war der Zweck der ganzen Arbeit, auf möglichst glatte Weise zu o-Nitrobenzylalkohol zu gelangen. — Das o-Nitrobenzylamin lässt sich annähernd quantitativ in den Alkohol überführen, wenn man dasselbe in

schwefelsaurer Lösung mit Nitrit versetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erhitzt.

Wesentlich einfacher als das genannte Verfahren ist die in einer Notiz von C. Häusermann und C. Beck[1]) angedeutete Methode, welche darauf beruht, dass o-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat in o-Nitrobenzylalkohol übergeführt wird. Verwendet man 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid, 3 Thle. Calciumcarbonat und 600 Thle. Wasser, so ist nach sechsstündigem Kochen die Umsetzung beendet, und die Flüssigkeit hat eine dunkle Färbung angenommen. Man filtrirt heiss von überschüssigem Carbonat ab, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt der Nitroalkohol (ca. 80% der Theorie) in einem für die weitere Verwendung hinlänglichen Reinheitsgrade.

Stuttgart, chem.-technolog. Labor. d. techn. Hochschule im Januar 1893.

Ueber Methyl-o-Amidobenzoësäure;

von

G. Fortmann.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Säure wurde zuerst von Zacharias durch Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester als Nebenprodukt gewonnen. Sie schmilzt nach dessen Angaben bei 170°, unter vorheriger Erweichung bei 165°.

Da mir die Säure als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Chinazolin- und Azimidderivaten dienen sollte, so habe ich versucht, grössere Mengen derselben, nach dem von Griess für Methyl-m-Amidobenzoësäure angegebenen Verfahren darzustellen und zwar mit gutem Erfolg. Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure schmilzt constant bei 179°, beginnt jedoch schon bei 170° weich zu werden.

Das Chlorhydrat ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Wird die Lösung mit Natriumnitrit behandelt, so entsteht ein aus Benzol in kleinen Prismen krystallisirender Körper, welcher bei 128° schmilzt, und nach der Analyse die Zusammensetzung der Methylnitroso-o-Amidobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\\ N\begin{cases}CH_3\\ NO\end{cases}\end{cases}$, besitzt.

Dieselbe ist leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Ligroïn.

Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Methyl-o-Amidobenzoësäure entsteht Acetylmethyl-o-Amidobenzoësäure, ein bei 192° schmelzendes Krystallpulver.

---

[1]) Ber. 25, 2445.

Zur Kenntniss der Auramine;

von

A. Stock.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.)

1. Theoretischer Ueberblick.

Unter den Produkten der Einwirkung von Aminen auf das Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons sind bisher nur diejenigen primärer[1]) und tertiärer[2]) Basen näher bekannt gewesen. Von secundären Aminen waren in dieser Beziehung nur einige rein aromatische[3]) untersucht. Während nun diese ähnlich den tertiären Basen Triphenylmethanfarbstoffe bilden, indem das zur Imidgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom in Reaction tritt, wirkt bei den übrigen secundären Aminen der Imidwasserstoff ein unter Bildung von Produkten, die den durch Einwirkung primärer Basen entstehenden Auraminen sowohl in physikalischen als chemischen Eigenschaften so ähnlich sind, dass eine Einordnung derselben in die Auraminreihe nahe liegt. Dies ist jedoch bei der seither angenommenen Constitution der Auramine als Imide[4]) des Tetramethyldiamidobenzophenons unmöglich, da sie nur einfach substituirte Derivate zulässt. Eine andere Ansicht über ihre Structur, die auch die Existenz von zweifach substituirten Derivaten erklärt, ergiebt sich nun, wenn man von den erwähnten Reactionsprodukten secundärer Amine auf das Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid ausgeht.

Wirkt auf letzteres Chlorid ein solches Amin ein, so tritt, wie unten gezeigt werden wird, nur ein Molekül der Base mit einem Molekül des Chlorids in Reaction; die entstehende Verbindung ist chlorhaltig. Die Einwirkung erklärt sich am einfachsten nach folgender Gleichung, wobei für das Ketonchlorid die Formel zu Grunde gelegt sei, welche man wegen seiner Farbstoffnatur vorgeschlagen hat[5]):

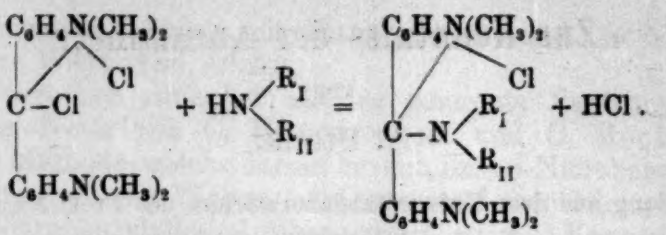
---

[1]) Ber. 17, Ref. 452 (D. R. P. 29060).

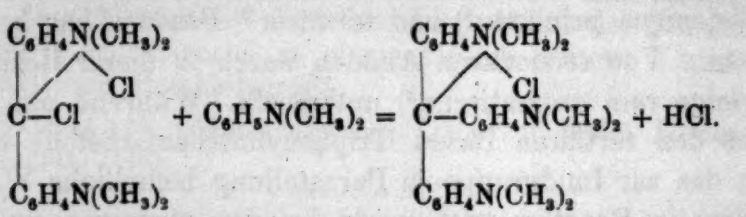
[2]) Das. Ref. 339 (D. R. P. 27789). [3]) Das. Ref. 339 (D. R. P. 27789).

[4]) Das. 20, 2844 u. 3263.

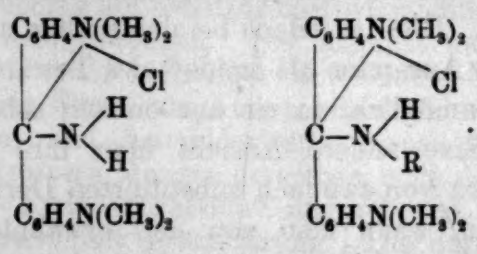
[5]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. 2. Aufl. S. 83.



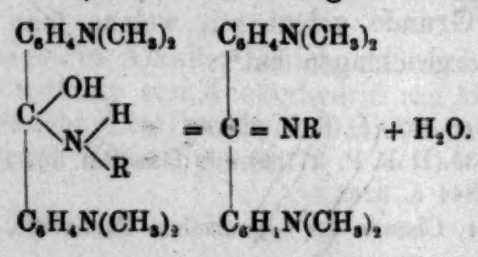
Dieser Vorgang ist ganz analog der Bildung des Hexamethylvioletts aus demselben Chlorid und Dimethylanilin, mit dem Unterschied, dass im ersten Fall der Imidwasserstoff, im zweiten ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in Reaction tritt:



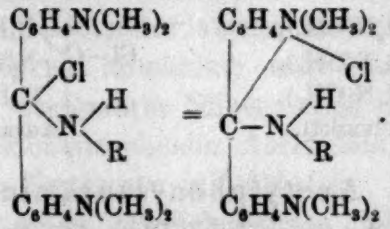
Aus obiger Constitutionsformel der zweifach substituirten Auramine ergiebt sich für das Auramin, resp. dessen Monoderivate folgende Structur. (Unter Auramin kurzweg ist im Folgenden immer das nicht substituirte Auramin verstanden.)



Die Reactionen der Auramine ergeben sich aus diesen Formeln ebenso gut wie aus den seither angenommenen. Die Entstehung der Basen aus den Farbstoffen durch Alkalien oder Ammoniak erklärt sich so, dass zunächst den Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe entsprechende Körper entstehen, die unter Wasserabspaltung in die thatsächlich beobachteten Basen, die Imidbasen genannt seien, übergehen.



Mit Säuren findet zunächst eine Aufspaltung der Imidgruppe der Base statt; die so entstandene Verbindung geht wieder ganz wie in der Triphenylmethanreihe in den eigentlichen Farbstoff über.

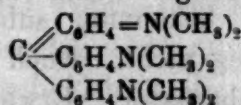


Zugleich giebt die Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffen, von welchen sich die Auramine nach dieser Annahme durch Ersetzung eines Benzolkerns gegen eine Amidgruppe unterscheiden, eine weit bessere Erklärung des Farbstoffcharakters dieser Körper als die alte Constitutionsformel, nach der aus der ungefärbten Imidbase durch einfache Salzbildung ohne eine Structuränderung ein Farbstoff entstehen sollte.

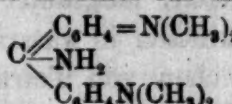
Die Richtigkeit der im Vorstehenden gemachten, theoretisch durchaus wahrscheinlichen Annahme über die Constitution der Auramine wurde experimentell bestätigt durch den in nachbeschriebenen Versuchen geführten Nachweis des Vorhandenseins eines Amidwasserstoffatoms im Phenylauramin.

Ausser der im Vorstehenden angenommenen Structurformel der Triphenylmethanfarbstoffe kommen für dieselben und somit für die Auramine noch zwei andere in Betracht.

Nietzki[1]) leitet die Triphenylmethanfarbstoffe von den Chinonen ab und giebt ihnen folgende Structur:



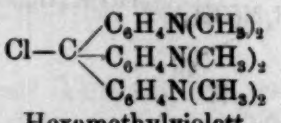
Die entsprechende Formel für Auramin wäre:



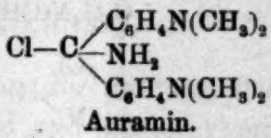
Aus neuester Zeit liegt eine von Rosenstiehl[2]) versuchte nähere Begründung der zuerst von Hofmann[3]), dann von

[1]) Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 2. Aufl. S. 88.
[2]) Compt. rend. (1893) 116, 194.
[3]) Ber. 18, 770.

Richter[1]) ausgesprochenen Ansicht vor, wonach die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe Ester der Carbinolbasen sind. Es wäre dann folgendes die Structurformel für Hexamethylviolett, resp. Auramin:



Hexamethylviolett.



Auramin.

2. Acetylphenylauramin.

Ein Theil durchaus trocknes Phenylauramin, das nach der Angabe Fehrmann's[2]) hergestellt war, wurde mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat in einem Kölbchen mit Chlorcalciumrohr solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich eine Probe des Produktes in Wasser mit violettblauer Farbe löste. Es wurde nun die ganze Masse in kleinen Portionen in Wasser eingetragen und möglichst vertheilt, da ein Zusammenballen die Ausbeute sehr beeinträchtigt. Aus der filtrirten Lösung wurde durch Zusatz von Rhodankalium und Chlorzink sowie Versetzen mit Kochsalz die in Kochsalzlösung sehr schwer lösliche Rhodanzinkdoppelverbindung des Farbstoffes ausgeschieden. Der Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet, in Chloroform gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Meistens ballte sich der ausgefällte Körper zu einer amorphen Masse zusammen, die nach dem Festwerden fein gepulvert und im Vacuum getrocknet wurde. Er bildet dann ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver.

Wie alle bis jetzt bekannten substituirten Auramine krystallisirt die Verbindung nicht. Auch im Uebrigen besitzt sie vollständig Auramincharakter. Erwärmen mit Salzsäure zersetzt den Farbstoff schnell, langsamer geht die Zersetzung schon bei anhaltendem Erhitzen in wässriger Lösung vor sich. Dabei schieden sich Blättchen von Tetramethyldiamidobenzophenon aus, die den für diesen Körper angegebenen Schmelzpunkt (173°) zeigten. Die filtrirte salzsaure Flüssigkeit färbte einen Fichtenspan gelb. Durch Diazotiren des so nachgewiesenen Anilins und Combiniren mit Resorcin oder Naphtol

[1]) Ber. 21, 2477. [2]) Das. 20, 2850.

entstanden Azofarbstoffe. Durch Schütteln mit Silbercarbonat wurde die Flüssigkeit von Rhodanwasserstoff und Salzsäure befreit. Das Filtrat gab dann mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwand. Zugleich hatte sich weisses Chlorsilber ausgeschieden. Beim Erwärmen schied die Flüssigkeit allmählich schwarzes Silber aus. Sie enthielt offenbar essigsaures Silber. Die gleiche Spaltung in Tetramethyldiamidobenzophenon, Anilin und Essigsäure erleidet der Körper beim Erwärmen mit Alkalien. In der Kälte bringt Alkali zunächst einen bläulich-weissen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Essigsäure wieder mit blauer Farbe in Lösung geht und wohl die Carbinolbase des Acetylphenylauramins ist. Wird aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit erwärmt, so tritt beim Ansäuern nicht eine blaue, sondern die gelbrothe Farbe des Phenylauramins auf. Bei genügend langem Erwärmen wird die Zersetzung eine vollständige. Es wurde versucht, die Menge des durch Spaltung entstehenden Ketons und der Essigsäure zu bestimmen. Eine abgewogene Menge des Farbstoffs wurde durch Erhitzen mit Barytwasser zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und im Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd gefällt. Die Lösung enthielt dann Baryumrhodanat und Baryumacetat. Die Rhodanwasserstoffsäure wurde durch Silbernitrat gefällt und auf einem bei 110° getrockneten Filter gewogen. Die in Lösung befindliche Barytmenge wurde als Baryumsulfat bestimmt. Aus der Differenz des Gesammtbaryums und der dem Rhodanwasserstoff entsprechenden Menge desselben wurde die Essigsäure berechnet. Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde als solches auf einem bei 110° getrockneten Filter gewogen.

Die Analyse ergab Zahlen, die angenähert der Formel

$$(C_{25}H_{28}N_3)CNS,\ Zn(CNS)_2 + 4H_2O$$

entsprechen. Bei der Unmöglichkeit, den Körper zu reinigen, sind die Abweichungen nicht zu gross:

	Gefunden:	Berechnet für vorstehende Formel:
C	48,8	48,2 %
H	5,3	5,2 „
N	12,3	12,1 „
Zn	9,0	9,3 „
Keton	37,8	38,4 „
HCNS	24,0	25,4 „
Essigsäure	6,5	8,6 „.

Die bedeutende Abweichung bei den Zahlen der Essigsäure erklärt sich zum Theil wohl daraus, dass sie aus der Differenz zweier Bestimmungen gefunden wurde, wobei eine Anhäufung der Fehler möglich ist.

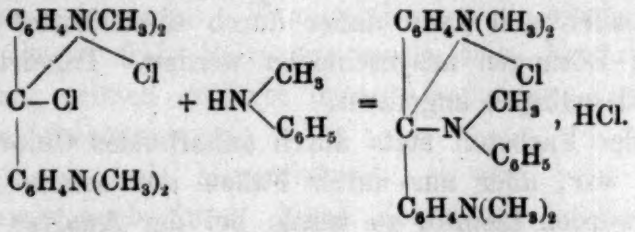
Wie hier offenbar eine Acetylgruppe eingetreten war, so ist es auch möglich, durch Erhitzen von Phenylauramin mit Jodmethyl eine Methylgruppe einzuführen. Das Phenylauramin wurde mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Rohr 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Produkt wurde dann so lange in einer Porzellanschale auf dieselbe Temperatur erwärmt, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden war. Nunmehr wurde der Körper durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt. Es blieb ein Körper zurück, der nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons zeigte (173°). Mit dem Wasserdampf ging ein gelbliches Oel über vom Geruch des Methylanilins. Wurde die salzsaure Lösung desselben mit Kaliumnitrit versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterliess derselbe beim Verdunsten ein gelbes Oel, das den Geruch des Nitrosamins des Methylanilins besass und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigte. Von noch beigemischtem Anilin wurde das Methylanilin nach Hinsberg[1]) getrennt. Das Benzolsulfamid zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus Methylanilin dargestellte Amid. Er stimmte auch mit dem von Beckmann und Fellrath[2]) angegebenen überein (79°). Es hatte sich also aus dem Phenylauramin und Jodmethyl das nachbeschriebene Methylphenylauramin gebildet.

3. Methylphenylauramin.

Bei der Einwirkung von Methylanilin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid, welche am einfachsten in der Weise eingeleitet wird, dass man molekulare Mengen von Methylanilin, Tetramethyldiamidobenzophenon und Phosphoroxychlorid, mit Benzol verdünnt, längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, erhält man eine gelbrothe, grün schillernde Masse, die nach

[1]) Ber. 23, 2962.
[2]) Ann. Chem. 273, 23.

dem Auswaschen mit Benzol und Aether und nach dem Trocknen im Vacuum ein hellrothes, amorphes Pulver bildet. In krystallisirtem Zustand konnte dasselbe nicht erhalten werden. Die Analyse zeigte, dass folgende Umsetzung erfolgt war:



	Gefunden:	Berechnet für diese Formel:
Cl	16,47	16,54 %
N	9,6	9,77 „ .

Ein zweites Präparat enthielt 16,5 % Cl.

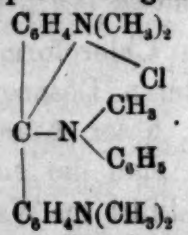
Der Körper ist in Chloroform, Alkohol und Wasser löslich. In beiden letzteren Lösungsmitteln tritt bald Entfärbung ein, in Wasser unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Versetzt man die entfärbte wässrige Lösung mit Natronlauge und destillirt im Wasserdampfstrom, so lässt sich dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether Methylanilin entziehen, das durch den Geruch und durch die Chlorkalkreaction zu erkennen ist. Der feste Körper, der sich aus der Lösung des Farbstoffes ausgeschieden hatte, zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Aussehen sowie den Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidbenzophenons (173°); auch das Pikrat zeigte den von Fehrmann[1]) angegebenen Schmelzpunkt. Das Methylphenylauramin hatte sich also in wässriger Lösung in das Keton und das Amin gespalten, aus denen es entstanden war.

Der Grund dieser leichten Spaltung, der bei den übrigen Auraminen nur bei Gegenwart einer freien Mineralsäure so rasch eintritt, ist wohl darin zu suchen, dass der Körper, der nach der Analyse ein zweisäuriges Salz ist, ähnlich wie dies auch die mehrsäurigen Salze anderer Farbbasen thun, in wässriger Lösung freie Salzsäure abspaltet, unter deren Einfluss die Zersetzung eintritt. Versetzt man daher, um das Auftreten von Salzsäure zu verhüten, die Lösung mit Natrium-

[1]) Ber. 20, 2846.

acetat, so ist sie nicht unbeständiger als die anderer Auramine. Durch einen Ueberschuss von Chlorzink wird ein hellrother, amorpher Niederschlag gefällt, der die Chlorzinkdoppelverbindung des Farbstoffs ist. Sie ist in Wasser leicht, in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Kochsalz- und Chlorzinklösung schwer löslich und kann daher durch diese Mittel aus ihren wässrigen Lösungen ausgeschieden werden. Tannirte Baumwolle wird gelbroth angefärbt.

Da der Farbstoff stets durch anhaftendes Chlorzink verunreinigt war, aber nur durch Fällen aus seinen Lösungen erhalten werden konnte, so wurde bei der Analyse das Verhältniss des Kohlenstoff- zum Stickstoffgehalt festgestellt, das von der Menge des mit dem Farbstoff verbundenen Chlorzinks unabhängig ist. Es entspricht folgender Formel:



	Gefunden:	Berechnet für obige Formel:
$\frac{\text{Kohlenstoff}}{\text{Stickstoff}}$	6,87	6,86 %.

Leitet man in die Lösung des Methylphenylauramins in Chloroform trocknes Ammoniakgas ein, so geht die gelbrothe Farbe der Lösung in braungelb über. Nach dem Verjagen des Chloroforms kann dem Rückstand durch Aether Methylanilin entzogen werden, das auf die oben erwähnte Weise nachgewiesen wurde. Der in Aether unlösliche Theil krystallisirt aus warmem Wasser oder Alkohol in den goldgelben Blättchen des salzsauren Auramins. Zur Identificirung mit diesem Körper wurden die Schmelzpunkte des Chlorhydrats, des Pikrats und der freien Base bestimmt. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden:	Angegeben:
Schmelzp. des Chlorhydrats	260° (unt. Zersetz.)	265°—280° (unt. Zersetz.)
„ „ Pikrats	233°—236° (undeutl.)	230°—236° (undeutl.)
„ der Base	136°	136°.

Die Schmelzpunkte für das Chlorhydrat und Pikrat sind die von Fehrmann[1]), derjenige der Base der von Gräbe[2])

[1]) Ber. 20, 2848 u. 2850. [2]) Das. S. 3264.

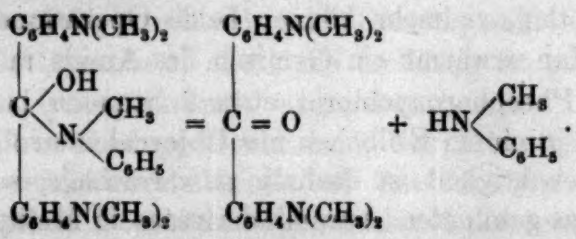
angegebene. Für den Schmelzpunkt des Chlorhydrats führt letzterer 267° an.

Eine Stickstoffbestimmung der Base ergab 15,8% Stickstoff, während die Rechnung 15,7% fordert.

Ausserdem zeigte der Körper sonst alle Eigenschaften des salzsauren Auramins. Tannirte Baumwolle wurde reingelb angefärbt, durch freie Salzsäure wurde beim Erwärmen die gelbe Lösung schnell entfärbt unter Abscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon.

Wie durch freie Mineralsäuren, so tritt beim Methylphenylauramin auch durch Alkali Zersetzung in Keton und Methylanilin ein.

Ursache dieses auch bei den anderen zweifach substituirten Auraminen beobachteten Verhaltens, das von dem der einfach substituirten abweicht, ist wohl der Umstand, dass bei jenen die Bildung einer Imidbase unmöglich ist. Es tritt daher folgender Vorgang ein:



Es ist diese Spaltung selbst in der Kälte schon in sehr kurzer Zeit vollendet.

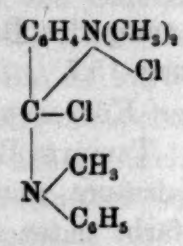
Wässriges Ammoniak wirkt grösstentheils wie Alkali unter Spaltung in Keton und Methylanilin; daneben entstehen geringe Mengen von Auraminbase.

Wie die übrigen Auramine kann das Methylphenylauramin auch durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzophenon mit der salzsauren Base und Chlorzink erhalten werden.

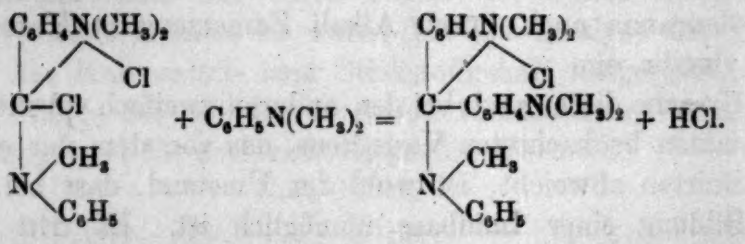
Identisch mit dem aus Keton und Methylanilin hergestellten Methylphenylauramin ist ein nach einem Patent der „Höchster Farbwerke“[1]) entstehender Körper, der sich durch Condensation des Methylphenylamids der Dimethylamidobenzoësäure mit Dimethylanilin mittelst Phosphoroxychlorids bildet. Als Zwischenprodukt entsteht ein Amidchlorid,

[1]) Ber. 21, Ref. 768 (D. R. P. 44077).

dem wegen seines Farbstoffcharakters folgende Constitution zukommen dürfte:



Dieses wirkt auf Dimethylanilin unter Bildung von Methylphenylauramin.



Eine Isolirung des nicht näher untersuchten Amidchlorids ist nicht nöthig, vielmehr können beide Operationen vereinigt werden. Man erwärmt ein Gemisch des Amids mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit Chlorcalciumrohr. Ein Zutritt von Feuchtigkeit ist deshalb zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des gebildeten Auraminderivates in Methylanilin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten wird, das sich nun mit Dimethylanilin zu Krystallviolett condensirt.

Nach Beendigung der Reaction bildet das Einwirkungsprodukt eine gelbrothe, metallisch grün schimmernde Schmelze, die je nach einem kleineren oder grösseren Ueberschuss von Dimethylanilin mehr oder weniger fest ist. Sie wird in wenig Alkohol, dem man etwas Natriumacetat zugesetzt hat, gelöst, und die Lösung mit Wasser versetzt. Nachdem von dem Ungelösten und dem ausgeschiedenen Dimethylanilin klar abfiltrirt ist, fällt man den Farbstoff durch einen Ueberschuss von Chlorzink als Chlorzinkdoppelverbindung. Diese stimmt in jeder Beziehung mit der oben beschriebenen des Methylphenylauramins überein. So wird der Farbstoff durch freie Säuren und Alkalien in Keton und Methylanilin gespalten und liefert mit Ammoniak Auramin, wie es für diesen Körper schon in dem betreffenden Patent angegeben ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
$\frac{\text{Kohlenstoff}}{\text{Stickstoff}}$	6,77	6,86 %.

Je nach dem angewandten Amid der Dimethylamidobenzoësäure können so die verschiedensten einfach und zweifach substituirten Auramine erhalten werden. Das Dimethylanilin kann dabei durch ein anderes tertiäres Amin ersetzt werden.

Auch Auramine mit zwei aromatischen Substituenten, die im Allgemeinen nicht aus dem Keton und dem betreffenden Amin erhalten werden können, sind nach dieser Methode darstellbar. Eine ganze Reihe solcher Condensationsprodukte, die als Auraminderivate zu betrachten sind, werden in dem erwähnten Patent aufgezählt.

4. Diphenylauramin.

Diphenylauramin entsteht durch Condensation von Dimethylamidobenzodiphenylamid mit Dimethylanilin. Die Ausführung der Operation, sowie die Isolirung ist ganz wie oben beim Methylphenylauramin angegeben wurde. Die so gewonnene Chlorzinkdoppelverbindung des Farbstoffs zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Methylphenylauramin. Im chemischen Verhalten ist nur der Unterschied, dass die Spaltung durch Alkali in Tetramethyldiamidobenzophenon und Diphenylamin bedeutend langsamer verläuft. Ebenso ist die Einwirkung von Ammoniak träger. Durch wässriges Ammoniak tritt fast nur Spaltung in Keton und Amin ein; nebenbei entstehen nur Spuren von Auramin, die sich beim Ansäuern der zersetzten Lösung durch Gelbfärbung zu erkennen geben. Die Lösung des Farbstoffs selbst ist dunkelkarmoisinroth und färbt tannirte Baumwolle mit dieser Farbe an. Es wurde wieder das Verhältniss von Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt bestimmt:

	Gefunden:	Berechnet:
$\frac{\text{Kohlenstoff}}{\text{Stickstoff}}$	8,19	8,29 %.

Während man zur Darstellung des Diphenylauramins nur von dem Amid ausgehen kann, geben Derivate des Diphenylamins, in denen beide Parastellen zur Imidgruppe besetzt

sind, wie Tetramethyldiamidodiphenylamin und Ditolylamin, auch bei der Einwirkung auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid Auraminfarbstoffe. Dieselben sind in jeder Beziehung dem Diphenylauramin ähnlich. Durch Säuren und Alkalien tritt Spaltung ein. Trocknes Ammoniak liefert Auramin unter Abspaltung von Tetramethyldiamidodiphenylamin, resp. Ditolylamin.

5. Pentamethylenauramin.

Dieses Auramin wurde durch Einwirkung von Piperidin auf das Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons erhalten. Da Piperidin auf Phosphoroxychlorid heftig einwirkt, so ist es nicht möglich, bei der Darstellung so zu verfahren wie bei den bereits erwähnten Auraminen, nämlich ein Gemisch des Ketons und des Amins mit Phosphoroxychlorid zu erwärmen. Es ist vielmehr nöthig, das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Tetramethyldiamidobenzophenon entstehende Ketonchlorid durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther zu isoliren. Das Chlorid wird dann wieder in möglichst wenig Chloroform gelöst und nach und nach soviel Piperidin zugesetzt, dass die blaue Farbe des Chlorids vollständig in eine gelbbraune übergeht; man erwärmt dann noch bis zur Verjagung des Chloroforms auf dem Wasserbad. Der Farbstoff wird nun in Wasser gelöst, filtrirt und durch Chlorzink als Zinkdoppelverbindung ausgefällt. Verdünnte Lösungen des Pentamethylenauramins in Wasser sind gelb, concentrirte gelbbraun gefärbt. Auf tannirter Baumwolle wird der Farbstoff mit rein gelber Farbe fixirt. Mit der grösseren Basicität des Amidrestes ist gegen das Methylphenyl- und das Diphenylderivat zugleich die Reactionsfähigkeit gegen Alkali und Ammoniak gewachsen. Eine wässrige Lösung wird durch Alkali schon in wenigen Secunden vollständig zersetzt unter Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon; zugleich tritt Piperidingeruch auf. Dem äusseren Anschein nach wirkt wässriges Ammoniak gerade so. Der ausgeschiedene Körper zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons, sondern den der Base des Auramins (136°). Auch der Schmelzpunkt des Pikrats stimmte mit dem von Fehrmann für Auraminpikrat angegebenen überein.

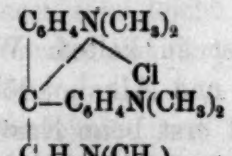
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden:	Berechnet für die Base des Auramins:
N	15,85	15,7 %.

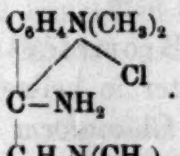
Das Pentamethylenauramin hatte also schon in wässriger Lösung ganz glatt den Piperidinrest gegen die Amidogruppe ausgetauscht.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung seien in folgenden Sätzen kurz zusammengefasst:

Die Auramine leiten sich von den Triphenylmethanfarbstoffen dadurch ab, das einer der Benzolkerne durch eine Amidgruppe ersetzt wird.



Hexamethylviolett



Auramin.

Die Farbe hängt von der Basicität des eingetretenen Amidrestes ab. Sie ist bei stark basischen gelb und geht mit der Abnahme der Basicität durch Gelbroth in Roth über. Durch Einführung eines Säurerestes geht die Farbe in Violettblau über.

Zweifach substituirte Auramine werden ausser durch Säuren auch durch Alkalien in Keton und Amin gespalten.

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniak wird der Amidrest unter Abspaltung des betreffenden secundären Amins durch die Gruppe NH_2 ersetzt.

Wässriges Ammoniak wirkt theils wie Alkali, theils wie trocknes Ammoniak. Letztere Reaction tritt um so mehr in den Vordergrund, je basischer der Amidrest des betreffenden Auramins ist.

Giessen, im März 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIX. Zur Kenntniss der γ-Bromnicotinsäure;

von

Ad. Claus und E. Pychlau.

Betreffs der Darstellung dieser Säure dürfte der Vorschrift, welche ich bereits in der vorläufigen Mittheilung: Dieses Journ. [2] 45, 232, gegeben habe, kaum noch etwas Weiteres[1]) hinzuzufügen sein.

Die γ-Bromnicotinsäure ist in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich; wird von Aether, Chloroform und Benzol erst beim Erwärmen vollkommen aufgenommen und ist in Petroläther unlöslich; von Eisessig wird sie leicht gelöst. — Sie krystallisirt aus Wasser in platten- oder säulenförmigen, glasglänzenden Krystallen, die meist zu Sternen und Kreuzen gruppirt sind; während die einzelnen Krystalle farblos sind, zeigen sie in dichterem Zusammenhang immer gelbe Farbe. — Diese Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen auf 100° verlieren. — Die wasserfreie Säure schmilzt bei 183° und sublimirt ohne Zersetzung zu langen, blassgelben, rechteckigen Säulen und Tafeln, die denselben Schmelzpunkt zeigen.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	15,1	15,4 %
C	35,7	35,6 „
H	1,9	2,1 „ .

Das Ammoniumsalz: $C_5H_3BrN.CO_2.NH_4$, ist in Wasser, wenn auch immerhin recht leicht, so doch merkbar schwerer löslich, als wie die Salze der fixen Alkalien. Es krystallisirt in blassgelben, strahlig gruppirten, seidenglänzenden Krystallaggregaten, die unter dem Mikroskop als aus dünnen,

---

[1]) Siehe das Nähere in: Eduard Pychlau, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

langen Blättchen gebildet erscheinen. Die Krystalle sind wasserfrei. — Ihre Analyse liess finden:

	Berechnet:	Gefunden:
NH_3	7,8	7,8 %.

Das Natriumsalz: $C_5H_3BrN.CO_2Na + H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich, und erst durch nahezu vollkommenes Eindunsten der wässrigen Lösung wird das Salz fest erhalten in Form einer blassgelben, bernsteinähnlichen Krystallmasse.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,4	7,37 %
Na	10,3	10,5 „.

Das Kaliumsalz: $C_5H_3BrN.CO_2K + 1^1/_2H_2O$, ist gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt aus dieser Lösung als undeutlich krystallinische Masse, auch in Form von Krystallen.

	Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2H_2O$	10,1	10,23 %
K	16,2	16,24 „.

γ-Bromnicotinsaurer Kalk:

$$[C_5H_3BrN.CO_2]_2.Ca + 2H_2O,$$

ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in blassgelben, glänzenden, meist sternförmig gruppirten Säulen und Prismen mit charakteristischem Habitus; dieselben enthalten 2 Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	7,6	8,1 %
Ca	9,05	9,1 „.

γ-Bromnicotinsaurer Baryt:

$$[C_5H_3BrN.CO_2]_2.Ba + 4H_2O,$$

ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in feinen Nadeln und Säulchen, die meist zu dichten Büscheln vereinigt sind.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	11,8	11,96 %
Ba	25,4	25,2 „.

γ-Bromnicotinsaures Silber: $C_5H_3BrN.CO_2Ag$, fällt aus den Lösungen der neutralen Salze durch Silbernitrat als weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, der besonders im trocknen Zustand eine bemerkenswerthe Beständigkeit zeigt.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	34,9	34,6 %.

γ-Bromnicotinsaures Cobalt:

$$[C_5H_3BrN.CO_2]_2.Co + H_2O,$$

ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in schönen, glänzenden, rothen Plättchen und Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,7	3,8 %.

γ-Bromnicotinsaures Nickel:

$$[C_5H_3BrN.CO_2]_2.Ni + 2H_2O,$$

gleichfalls in Wasser leicht löslich, schiesst in schönen, hellgrünen, oktaëderähnlichen Krystallen mit 2 Mol. Wasser an.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	7,2	7,3 %.

Das Kupfersalz wird durch doppelte Umsetzung als schwerer, krystallinisch körniger, dunkelgrüner Niederschlag erhalten, der in Wasser unlöslich ist und Wasser (3—4 Mol.) enthält.

Die Untersuchungen über die Umsetzung der γ-Bromnicotinsäure und ihrer Salze mit Halogenalkylen sind aus Mangel an Material noch nicht zum Abschluss gekommen; sie werden namentlich durch den Vergleich mit dem Verhalten der nicht gebromten Nicotinsäure ein gewisses Interesse bieten. Zunächst habe ich die Veröffentlichung dieser Notiz hauptsächlich deshalb so beeilt, um Gelegenheit zur Zurücknahme einer irrthümlichen Angabe zu haben, welche leider als vorläufige Mittheilung in meinen oben citirten Aufsatz über das „γ-Bromchinolin" mit aufgenommen war. Bei eingehenderer Untersuchung hat sich nämlich herausgestellt, dass diejenige Substanz, welche dort[1]) als neue, in der β-Stellung bromirte Nicotinsäure angesprochen worden ist, in der That nichts Anderes ist, als eine Verbindung von Bromwasserstoff mit Nicotinsäure. — Dass eine derartige Verwechslung des bromwasserstoffsauren Salzes der Nicotinsäure mit einem Bromsubstitutionsprodukt der letzteren Säure überhaupt möglich war, findet seine Erklärung nicht nur, sondern auch seine Entschuldigung in der bemerkenswerthen, ja geradezu auffallenden Beständigkeit dieses Salzes.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 233.

Nicht nur, dass sich dasselbe, wenn man nicht längere Zeit zum lebhaften Kochen erhitzt, aus Wasser und Alkohol beliebig oft umkrystalliren lässt, ohne merklich Zersetzung zu erleiden; auch aus der Sublimation, wenn dieselbe einigermassen mit Vorsicht ausgeführt wird, geht dasselbe unverändert hervor, und die von Hrn. Pychlau zur Verbrennung (mit den unten angegebenen Resultaten) verwendete Substanz war durch wiederholte Sublimation gereinigt und dabei in den früher beschriebenen, glänzende Säulen und Prismen darstellenden Krystallen erhalten worden.

	Berechnet für $C_5H_3BrN.CO_2H$:	$C_5H_4N.CO_2H.HBr$:	Gefunden:
C	35,64	35,29	35,39 %
H	1,98	2,91	2,4 „
Br	39,60	39,21	39,6 „.

Nimmt man dazu den constanten und scharfen Schmelzpunkt von 275°, mit welchem das Präparat aus den verschiedensten Einwirkungen und Umsetzungen, namentlich auch aus den Versuchen zu einer weitergehenden Bromirung, immer wieder unverändert hervorging, so versteht man, wie es kam, dass der Gedanke, es könne in dieser Substanz etwas Anderes als ein Bromsubstitutionsprodukt der Nicotinsäure vorliegen, zumal nach den Zahlenergebnissen der mitgetheilten Analysen zunächst überhaupt gar nicht zur Erwägung gelangte. — Erst als Hr. Pychlau bei der Darstellung der Salze auf eigenthümliche Schwierigkeiten stiess, als sich vor Allem auch in den Versuchen, zu welchen abgewogene Mengen des analysirten Präparates mit den auf dasselbe als Bromnicotinsäure berechneten Mengen von Metalloxyden neutralisirt wurden, zeigte, dass einheitliche Salze auch auf diese Weise nicht erzielt werden können, da wurde einer besonderen Prüfung der vermeintlichen β-Bromnicotinsäure auf ihre Natur näher getreten, und da konnte natürlich ihre Constitution als bromwasserstoffsaures Salz der Nicontinsäure nicht länger vorborgen bleiben, zumal nun auch für das durch einfaches Eindampfen der Lösung von Nicotinsäure in wässriger Bromwasserstoffsäure erhaltene Salz ebensowohl der Schmelzpunkt 275°, wie auch alle die anderen angegebenen Eigenschaften — wie Krystallform, Sublimirbarkeit etc. — auf das unzweifelhafteste festgestellt werden konnten.

In der Hoffnung, dass es vielleicht doch noch auf andere Weise gelingen könnte, zu dem directen Bromsubstitutionsprodukt der Nicotinsäure, welches das β-Bromderivat sein müsste, zu gelangen, habe ich noch in den verschiedensten Richtungen mancherlei Untersuchungen angestellt, — sämmtlich jedoch ohne den gewünschten Erfolg. — Aus diesen Versuchen sei zunächst hervorgehoben, dass auch nach dem Verfahren von Urech-Hell-Volhard mit amorphem Phosphor und Brom, bei welchem durch die lebhafte Reaction ein Theil der Nicotinsäure evident einer tieferen Zersetzung anheimfällt, kein anderes fassbares Produkt zu erhalten ist, als das bei 275° schmelzende bromwasserstoffsaure Salz von unverändert gebliebener Nicotinsäure. — Ausserdem dürfte noch der folgende Versuch von grösserer Bedeutung und einer besonderen Erwähnung werth sein:

Wie schon früher erwähnt, erhält man beim Behandeln von Nicotinsäure mit Brom in Chloroformlösung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen eine in schönen orangerothen Prismen und Säulen krystallisirende Verbindung, die den annähernd stimmenden Zahlen der Analysen, sowie auch ihren sonstigen Beziehungen nach als Additionsprodukt von 1 Mol. Nicotinsäure + 2 Atome Brom aufzufassen ist. Wird diese Verbindung im trocknen Zustand im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, so beginnt sie gegen 200° etwa Zersetzung zu erleiden; aber erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 240°—250° scheint die Umsetzung beendigt zu sein, und wenn man nun das erkaltete Rohr öffnet, dann erkennt man an dem sich beim Entweichen des Bromwasserstoffs geltend machenden Druck, dass zweifellos auch für einen Theil der Nicotinsäure tiefergehende Zersetzung erfolgt sein muss. Als Produkt wird dennoch auch in diesem Fall wieder nur das bei 275° schmelzende Bromwasserstoffsalz der Nicotinsäure erhalten und zwar in einer Ausbeute, welche beweist, dass jedenfalls nur ein untergeordneter Theil der letzteren Säure bei der Reaction im Rohr der Zersetzung anheimgefallen sein kann.

Nach diesen Erfahrungen wird man zunächst wohl jede Aussicht auf die Darstellung eines directen Bromirungsproduktes der Nicotinsäure aufgeben müssen und demgemäss

beeile ich mich, die irrthümliche Einführung der β-Bromnicotinsäure in unsere Wissenschaft hiermit ausdrücklich zurückzunehmen. — Dass das Gleiche auch für das als β-γ-Dibromnicotinsäure angesprochene Bromirungsderivat der γ-Bromnicotinsäure gilt, ist nach dem Gesagten selbstverständlich. Dasselbe ist nichts Anderes als

Bromwasserstoffsaure γ-Bromnicotinsäure:

$$C_5H_3BrN.CO_2H.HBr,$$

die auch durch Auflösen von γ-Bromnicotinsäure in wässriger Bromwasserstoffsäure erhalten wird. Das Salz kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und bildet dann schwach gelbliche, in kaltem Wasser nicht leicht lösliche, nadelförmige, meist zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle, die bei 243° schmelzen. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren diese Krystalle zu schönen, farblosen, glänzenden Nädelchen, die unverändert bei 243° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	25,4	25,3 %
H	1,7	1,5 „
Br	56,5	56,6 „.

Ist natürlich mit der im Vorstehenden gegebenen Berichtigung der indirecte Stellungsnachweis für das γ-Bromchinolin hinfällig geworden, der sich daraus folgerte, dass mit der aus ihm bei der Oxydation entstehenden Bromnicotinsäure eine durch directe Bromirung erhaltene, also zweifellose β-Bromnicotinsäure nicht identisch wäre; so habe ich es mir um so angelegener sein lassen, nach anderen Nachweisen für die Constitution meines γ-Bromchinolins zu suchen. — Ich werde demnächst bei einer Mittheilung über Bromcarbostyrile und ihre Derivate ausführlicher auf dieses Thema zurückkommen; hier sei nur erwähnt, dass das scheinbar einfachste Mittel, um für die γ-Bromnicotinsäure die Stellung des Bromatoms nachzuweisen, nämlich die Darstellung des ihr zu Grunde liegenden γ-Brompyridins durch Abspaltung von Kohlensäure, — bis jetzt leider noch nicht hat zugänglich gemacht werden können. Wenigstens sind alle von Dr. Pychlau unter Aufwendung einer grossen Menge von Material in dieser Richtung ange-

stellten Versuche ohne den gewünschten Erfolg geblieben, insofern theils, wie bei der trocknen Destillation des Silbersalzes, unter Eintreten von Verpuffungserscheinungen überhaupt nur Spuren von basischen Destillationsprodukten gebildet wurden; theils, wie bei der Destillation des Kalksalzes mit Kalk, zugleich auch das Bromatom entzogen und als Produkt einfaches Pyridin erhalten wurde. — Trotz dieser wenig ermuthigenden Erfahrungen beabsichtige ich die Versuche von Neuem aufzunehmen und habe die Darstellung des nöthigen Materials bereits in Angriff nehmen lassen.

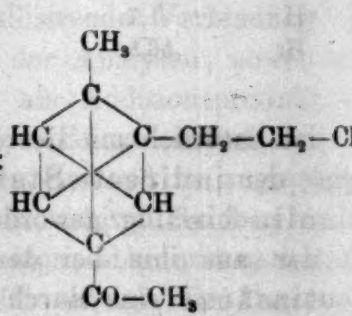
Freiburg i. B., 10. März 1893.

CXX. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone;

von

Ad. Claus.[1])

XXI. Methyl-o-Cymylketon[2]):
Aceto-o-Cymon:



Die frühere vorläufige Angabe[3]) über dieses Keton sei durch das Folgende vervollständigt:

Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, bei 256°—260° siedend.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,8	81,44 %—81,53 %
H	9,0	9,08 „ — 8,99 „ .

Das in der gewöhnlichen Weise dargestellte Oxim: $C_3H_7^{3.}.CH_3^{4.}.C_6H_3^{1.}.CNOH.CH_3$, wird als hellgelbes,

---

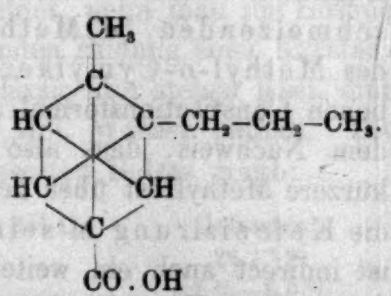
[1]) Im Anschluss an dies. Journ. [2] **46**, 496.
[2]) Georg Raps, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890.
[3]) Vergl. dieses Journ. [2] **41**, 413.

dickflüssiges Oel erhalten, das bis jetzt nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,3	7,22 %.

Betreffs der Oxydation dieses Methyl-o-Cymylketons ist schon früher hervorgehoben, dass die Ketoncarbonsäure nach unserer alten Methode: Zugeben der wässrigen Kaliumpermanganatlösung zu der Emulsion des Ketones in wässrigem Alkali, nicht dargestellt werden kann. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganatkali erhält man dagegen, wie wir uns durch besondere Versuche nachträglich überzeugt haben, die o-Cymylglyoxylsäure leicht in befriedigender Ausbeute. Da wir jedoch unsere Untersuchungen bereits abgeschlossen hatten, als uns die Glücksmann'sche Methode bekannt wurde, so haben wir uns auf die Constatirung dieser Thatsache beschränkt und von der näheren Untersuchung dieser o-Cymylglyoxylsäure absehen zu dürfen geglaubt, umsomehr als damals Uffelmann das eingehende Studium der durchaus analogen o-Xylylglyoxylsäure[1]) unternommen hatte.

o-Cymylcarbonsäure:
p-Methyl-m-propyl-
Benzoësäure:



Merkwürdiger Weise wird diese Säure in ziemlich guter Ausbeute, allerdings immer mit beträchtlichen Mengen der als weiteres Oxydationsprodukt auftretenden (4) Methylisophtalsäure gemischt, erhalten, wenn man das Keton mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte oxydirt. Freilich sobald die Einwirkung in der Wärme ausgeführt wird, dann kommt die Neigung der in m-Stellung zur zuerst gebildeten

---

[1]) Auch diese Untersuchung ist mittlerweile als Dissertation zum Druck gelangt und soll nächstens in ihren Hauptresultaten zum Referat gebracht werden.

Carb'oxylgruppe stehenden Propylseitenkette zum Effect und in Folge dessen wird unter diesen Umständen die o-Cymylcarbonsäure leichter weiter oxydirt, ehe neues Keton angegriffen wird, so dass, wenn man auf 1 Mol. Keton genau die ihm gegenüber 4 Atome Sauerstoff repräsentirende Menge Permanganat in der Wärme zur Einwirkung bringt, mehr als die Hälfte des Ketons ausser Reaction gelassen und neben wenig Cymylcarbonsäure fast nur Methylisophtalsäure erhalten wird. Ebenso wird auch bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure der Hauptsache nach diese letztere zweibasische Säure gebildet; und gegenüber den für das Verhalten der isomeren m-Cymylderivate bei der Oxydation festgestellten Vorgängen, bei denen eine zweibasische Säure bisher überhaupt nicht isolirt werden konnte, — muss es als interessant und ganz besonders charakteristisch hervorgehoben werden, dass bei der Oxydation dieser Abkömmlinge des o-Cymols gerade die zweibasische Säure diejenige Oxydationsstufe ist, welche mit besonderer Vorliebe entsteht und leicht in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden kann. — Uebrigens ist mit der Definition dieser zweibasischen Säure als der bei 330° schmelzenden (4)Methylisophtalsäure die Structur des Methyl-o-Cymylketons[1]) entsprechend der oben gegebenen Constitutionsformel zweifellos festgestellt; und mit dem Nachweis, dass also auch in diesem Fall wieder der kürzere Methylrest über den längeren Propylrest dominirt und die Ketonisirung in seine Parastellung orientirt hat, ist indirect auch ein weiterer Beleg für die Wahrscheinlichkeit der im Vorstehenden dem Methyl-m-Cymylketon zugeschriebenen Structurformel mit der Parabeziehung des Acetyls zum Methylrest gewonnen.

Die p-Methyl-m-propylbenzoësäure wird von der sie bei ihrer Entstehung stets begleitenden Methylisophtalsäure am besten durch Uebertreiben mit Wasserdampf getrennt. Sie bleibt dabei zum grössten Theil im Destillationswasser gelöst und wird aus dieser Lösung durch Neutralisation

[1]) Die in der Notiz: Dies. Journ. [2] 41, 414 zum Druck gekommene Formel beruht auf einem Druckfehler, wie aus der dort folgenden Formel der (4)Methylisophtalsäure von selbst hervorgeht. Cl.

und Eindampfen als Salz, oder auch direct durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung meist als Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt; aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, farblosen Kryställchen, welche bei 89° zu schmelzen anfangen und, trotzdem alles Mögliche versucht wurde, keinen scharfen Schmelzpunkt erkennen lassen, sondern erst beim Steigern der Temperatur innerhalb 2°—3° vollständig schmelzen. Die Säure wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, soweit dieselben zum Versuch kamen, gelöst, liefert aber aus keiner dieser Lösungen deutliche grössere Krystalle. Ebenso sublimirt sie schlecht und bildet auch dabei nur einen farblosen, undeutlich krystallinischen Anflug.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,1	73,83 %
H	7,8	7,91 „.

Von Salzen der o-Cymylcarbonsäure wurden dargestellt:

Das Baryumsalz: $[\overset{4.}{C}H_3 . C_3H_7 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}O_2]_2 . Ba + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und bildet, wenn man die Lösung auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Bildung einer Krystallhaut concentrirt hat und dann im Exsiccator stehen lässt, eine undeutliche Krystallmasse, die 2 Mol. Wasser enthält. Die Basenbestimmung des nicht entwässerten Salzes ergab:

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba	26,0	26,2 %
H_2O	6,8	6,7 %—6,6 %.

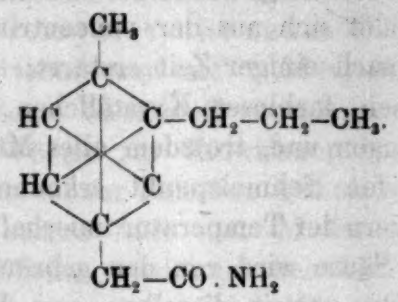
Das Calciumsalz ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und wurde auch nur als krystallinische Masse erhalten, die 2 Mol. Wasser enthält.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ca + 2H_2O$:	Gefunden:
Ca	9,3	9,5 %
H_2O	8,3	8,4 „.

Das Silbersalz fällt bei der Darstellung durch doppelte Umsetzung als weisser Niederschlag, der sich am Licht schnell dunkel färbt. — Er ist wasserfrei.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	37,89	38,1 %.

o-Cymylacetamid:
(Georg Raps.)



Nach der Willgerodt'schen Methode durch mehrstündiges Erhitzen mit Schwefelammonium im Rohr auf 250° dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in schneeweissen Nädelchen, welche bei 112° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,32	7,6 %.

Die durch Verseifen mit Natron oder mit Salzsäure aus diesem Amid dargestellte o-Cymylessigsäure, oder p-Methyl-m-propyl-phenylessigsäure:

$$\overset{4.}{C}H_3 . C_3\overset{3.}{H}_7 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_2 . CO_2H,$$

ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, das bis jetzt nicht in den krystallisirten Zustand übergeführt werden konnte.

Die Salze dieser Säure, soweit sie untersucht sind, nämlich das Baryum- und das Calcium-Salz, sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren aber schlecht. Bei einer gewissen Concentration überziehen sich die Lösungen mit einer Krystallhaut und man erhält nun am besten durch Eindampfen zur Trockne unter fortwährendem Umrühren ein aus farblosen Krystallaggregaten gebildetes Präparat. — Beide Salze enthalten in dieser Form 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für $(C_{12}H_{15}O_2)_2 . Ba$:	Gefunden:
Ba	26,3	26,54 %.
	Berechnet für $(C_{12}H_{15}O_2)_2 . Ca$:	**Gefunden:**
Ca	9,4	9,8 %.

Versuche endlich, aus dem Methyl-o-Cymylketon Condensationsprodukte darzustellen und zur Untersuchung zu bringen, sind trotz vieler Mühe, die darauf verwendet wurde,

insofern resultatlos geblieben, als bei der üblichen Behandlung des Ketones mit Salzsäuregas nach etwa 14tägiger Einwirkung wohl ein dunkelgefärbtes, durchaus dickflüssiges Produkt entstanden war, aus diesem aber auf keine Weise eine feste, krystallinische, oder sonst wie einheitlich aussehende Substanz isolirt werden konnte; und andererseits bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure unter lebhafter Reaction die ganze Masse verkohlt wurde.

XXII. Aethyl-o-Cymylketon[1]):

$$\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{C}_3H_7 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}O . CH_2—CH_3.$$

Farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch; siedet bei 266°—269°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,2	82,1 %
H	9,4	9,6 „ .

XXIII. Propyl-o-Cymylketon:

$$\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{C}_3H_7 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}O . CH_2—CH_2—CH_3.$$

Farbloses, sehr angenehm riechendes Oel, siedet bei 285°—287°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,3	82,1 %
H	9,8	10,0 „ .

Die Oxime sowohl dieses Propylketons, wie des Aethylketons des o-Cymols sind dickflüssige Oele, die bisher auf keine Weise in den krystallisirten Zustand, überhaupt nicht in feste Form übergeführt werden konnten.

---

[1]) Georg Raps, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890.

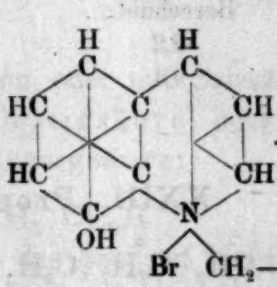
CXXI. Zur Kenntniss der Oxychinoline;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

Im Anschluss an unsere frühere Veröffentlichung[1]) über den gleichen Gegenstand haben wir in Gemeinschaft mit Herrn Mohl eine weitere Reihe von Halogenalkylaten des o-Oxychinolins dargestellt und an diesen die früher für das Jodmethylat dieser Base beschriebenen Umsetzungen erprobt. — Ohne der ausführlichen Beschreibung dieser von Hrn. Mohl in seiner Dissertation niederzulegenden Untersuchungen vorzugreifen, seien hier nur die folgenden Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten, resp. Zersetzungstemperaturen kurz angeführt.

o-Oxychinolin-bromäthylat:



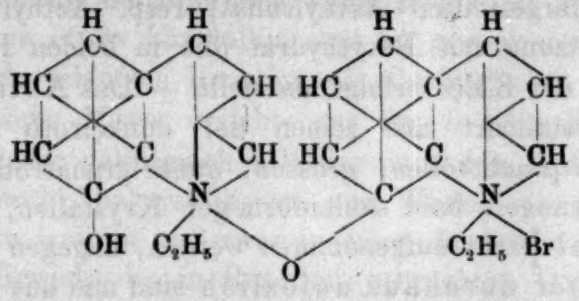
$+2^1/_2\,H_2O$.

Zur Darstellung werden die Componenten in molekularen Mengen etwa 12—14 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt; die resultirende, gelbrothe, krystallinische Masse wird mit Aether ausgelaugt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Das Bromäthylat ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daher erst aus der weit eingedampften Lösung, zusammenhängende Krusten von kurzen, hellgelben, harten Prismen bildend. Dieselben enthalten Krystallwasser und schmelzen beim Erwärmen in demselben zunächst bei 72°, indem sie gegen 62° zu erweichen beginnen. — Das bei 100° entwässerte Präparat zeigt den Schmelzpunkt 166°.

Das intermediäre Zersetzungsprodukt, welches sich aus zwei Molekülen Bromäthylat durch Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff ableitet und in Analogie zu dem

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 257.

früher beschriebenen, intermediären Derivat des Jodmethylates[1]) der folgenden Formel entspricht:



wird erhalten durch Zersetzung des Bromäthylats in wässriger Lösung mit einem halben Molekül Alkalihydrat oder Ammoniak. Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt die Verbindung in feinen, scharlachrothen Nadeln, aus concentrirten Lösungen in kleinen, sich zu einer mehr hellrothen Masse zusammenpressenden Nädelchen. Die Krystalle fangen beim Erhitzen im Röhrchen gegen 130° an sich zu schwärzen und schmelzen beim langsamen Erhitzen unscharf bei 140°—150°, beim raschen Erhitzen scharf bei 177°. — Wendet man bei der Umsetzung des Bromäthylates nicht genau die berechnete Menge Alkali, sondern einen Ueberschuss des letzteren an, so wird dadurch in verdünnten Lösungen und in der Kälte an der Umsetzung selbst eine Veränderung nicht bedingt, nur bilden sich dann die leichtlöslichen Alkalisalze der intermediären Verbindung, indem der Hydroxylwasserstoff der letzteren durch Metall oder Ammonium ersetzt wird, und man muss in den nun dunkler rothen Lösungen den Ueberschuss von Alkali wieder genau neutralisiren, um die beschriebenen Krystalle des intermediären Produktes zu isoliren. — Erst wenn ein Ueberschuss — d. h. wenigstens $1^1/_2$ Mol. — fixes Alkali in concentrirter und heisser Lösung auf das Bromäthylat zur Wirkung kommt, dann wird alles Brom desselben in Bromkalium übergeführt und damit entsteht das

o-Oxychinolin-äthyloxydhydrat:

$$C_9H_6 . \overset{2.}{O}H . N\begin{matrix} OH \\ CH_2 . CH_3 \end{matrix} + H_2O,$$

das man leichter und bequemer aus dem Bromäthylat durch

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 223 u. 45, 257.

Zersetzung mit Silberoxyd, oder aus dem zunächst durch Umlagerung des Bromäthylates mit Silbersulfat oder Kaliumbichromat dargestellten Aethylsulfat, resp. Aethylbichromat durch Zersetzung mit Barythydrat (die in beiden Fällen unmittelbar in der Kälte erfolgt) darstellt. — Das Aethyloxydhydrat krystallisirt aus seinen tief dunkelroth gefärbten Lösungen in prachtvollen, grossen, dunkelgranatrothen, bald mehr tafelförmigen, bald säulenförmigen Krystallen, die auch von Alkohol leicht aufgenommen werden, dagegen in absolutem Aether durchaus unlöslich sind und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether (allerdings ist dazu eine sehr beträchtliche Menge des letzteren nöthig) in kleinen, rothen Nadeln ausgeschieden werden. — Die stark alkalisch reagirende Base besitzt alle die charakteristischen Eigenschaften eines quaternären Ammoniumhydroxydes in ganz der gleichen Weise, wie wir sie neulich[1]) im Einzelnen für das Methylhydroxyd des o-Oxychinolins beschrieben haben. — Die wasserhaltigen Krystalle fangen gegen 63° an weich zu werden und sind bei 72° im Krystallwasser vollständig zu einer dunkelrothen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit geschmolzen. Das entwässerte dunkelbraunrothe Aethylhydroxyd wird im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei etwa 220° weich und zieht sich, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, offenbar unter Zersetzung an den Wandungen des Röhrchens als eine undurchsichtige, schmutzigbraune, zähe Masse in die Höhe.

o-Oxychinolin-chlorbenzylat:

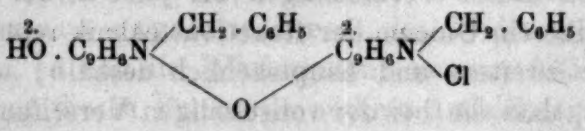
$$C_9H_6 . \overset{2}{O}H . N\begin{matrix} Cl \\ CH_2 . C_6H_5 \end{matrix} + H_2O .$$

Dieses Benzylat bildet sich entsprechend den schon öfters gemachten Erfahrungen merklich schwerer, als die Jod- und Brom-Alkylate der einfacheren Alkyle. Zu seiner Darstellung ist es schon nöthig, die Componenten, am besten in molekularen Mengen, längere Zeit, etwa 18—20 Stunden, auf 130°—135° im geschlossenen Rohr zu erhitzen, und dabei ist die Anwendung möglichst reiner Materialien, sowie das vor-

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 258.

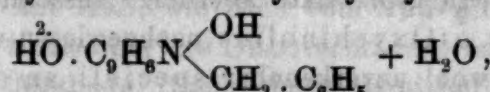
sichtige Einhalten der Temperatur zur Erzielung eines günstigen Resultates von wesentlicher Bedeutung. Man erhält sonst leicht nur dunkelbraune, zähe, schmierige Produkte, aus denen kaum etwas Krystallinisches zu gewinnen ist, während die normal verlaufene Reaction als Produkt eine dunkelgelbe, krystallinische Masse ergiebt, aus der es ohne Schwierigkeit gelingt, in der gewöhnlichen Weise nach dem Auswaschen mit Aether durch Umkrystallisiren aus Wasser das reine Chlorbenzylat zu isoliren und zwar in einer Ausbeute, die gewöhnlich das Gewicht des in Reaction gebrachten Oxychinolins erreicht. — Das Benzylat ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen, kurzen, körnigen Krystallen von goldgelber Farbe, die zu warzenförmigen Gruppen vereinigt erscheinen. — Sie schmelzen in ihrem Krystallwasser bei 75°, verlieren dasselbe über 100° und zeigen dann den Schmelzp. 182°.

Das intermediäre Zersetzungsprodukt, das aus 2 Mol. Benzylat durch Abgabe von 1 Mol. Salzsäure derivirt, also der folgenden Formel entspricht:



entsteht genau in der beim Bromäthylat beschriebenen Weise durch Einwirkung von verdünnten Alkalien. Es bildet feine, orangerothe Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Sie scheinen Krystallwasser zu enthalten, schmelzen jedoch nicht unter 100°, verändern aber ihre Farbe, beginnen beim Erhitzen etwa gegen 120° sich dunkel zu färben und sind, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, bei langsam gesteigerter Temperatur gegen 145° geschmolzen.

Das o-Oxychinolin-benzyloxydhydrat:



entsteht aus dem Chlorbenzylat — genau wie für das Bromäthylat beschrieben ist — durch Einwirkung von Alkalien nur dann, wenn diese im Ueberschuss und in heisser concentrirter Lösung zur Wirkung gelangen. Wir haben die Base

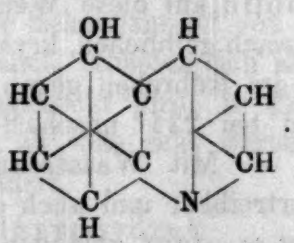
ausserdem durch Zersetzung des Chlorbenzylats in wässriger Lösung mit Silberoxyd dargestellt und durch Eindampfen der dabei entstehenden dunkelrothen Lösung in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Benzylhydroxyd krystallisirt in grossen, prachtvollen, dunkelgranatrothen Prismen und Säulen, die in Wasser, auch in kaltem, leicht löslich, in Aether durchaus unlöslich sind. Sie schmelzen beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser bei 66°; nach dem Entwässern bilden sie eine dunkler, mehr braunroth gefärbte Masse, welche etwa bei 130° anfängt weich zu werden und dann allmählich zwischen 140° und 150° schmilzt.

Wir haben geglaubt, dieser Verallgemeinerung der von uns bisher nur für das Methylat des o-Oxychinolines nachgewiesenen Reactionen und ihrer Ausdehnung auf die Derivate auch anderer Alkyle ein besonderes Gewicht beilegen zu müssen, einmal, weil die Bildung solcher intermediärer Umsetzungsprodukte, wie wir sie aus den Halogenalkylaten des o-Oxychinolins dargestellt haben, sowie das eigenthümliche Verhalten dieser Verbindungen bis jetzt in der Chemie der Chinolinreihe ein Unicum der Reactionstechnik repräsentirt, — dann aber zweitens und hauptsächlich deshalb, weil mit dem Nachweis, dass die bei der vollständigen Verseifung dieser Alkylate entstehenden Basen wirklich quaternäre Ammoniumhydroxyde sind, zugleich der directe Beweis geliefert ist, dass für die Natur der aus ihren Alkylaten derivirenden quaternären Basen bei den verschiedenen Oxychinolinen die specielle Stellung, welche die Hydroxylgruppe am Benzolkern (ob α-, ob β-) einnimmt, jedenfalls nicht die Bedeutung hat, welche wir ihr nach unseren früheren Versuchen zuschreiben zu müssen geglaubt haben.

Denn wenn auch die Fähigkeit zur Bildung solcher intermediärer Verseifungsprodukte allerdings ausschliesslich für die Alkylate des o-Oxychinolins nachgewiesen werden konnte und demnach wohl unverkennbar speciell an die sogenannte Peribeziehung zwischen Hydroxyl und Chinolinstickstoff geknüpft sein dürfte, verhält es sich mit der Fähigkeit, beständige quaternäre Ammoniumhydroxyde —, die nicht zu ätherlöslichen Basen umgewandelt werden können, — zu

bilden, offenbar ganz anders. Um diese Fähigkeit dem Chinolin, resp. seinen Alkylaten zu verleihen, ist es evident nicht, wie wir früher geschlossen hatten, nöthig, dass gerade eine β-Stellung des Benzolringes von der Hydroxylgruppe eingenommen ist, sondern unsere Versuche mit den Alkylaten des o-Oxychinolins können jetzt wohl keinen Zweifel mehr daran gestatten, dass auch das in Orthostellung am Benzolring stehende, also α-ständige Hydroxyl den gleichen Einfluss ausübt. Mit dieser Erkenntniss aber wird der allgemeine Schluss nahegerückt, dass überhaupt das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe am Benzolring und nicht gerade die specielle Stellung, welche dieselbe einnimmt, den massgebenden Factor bildet, von dem das Entstehen beständiger Ammoniumhydroxyde aus den Alkylaten der Chinolinreihe bedingt ist. — In der That haben die Untersuchungen, die wir in neuester Zeit gemeinschaftlich mit Dr. Grau über das Verhalten des ana-Oxychinolin-Jodmethylates ausgeführt haben, diese Voraussicht durchaus bestätigt, und wenn damit die von uns vor einiger Zeit vorläufig veröffentlichten Beobachtungen über die Reactionen des Jodmethylates des p-Chlor-ana-oxychinolines[1]) im Widerspruch zu stehen scheinen, so hat die Wiederholung unserer früheren Versuche auch über diesen Punkt die nöthige Aufklärung finden lassen.

ana-Oxychinolin[2]):



Die Darstellung dieser Verbindung ist von Hrn. Grau sowohl von der ana-Sulfonsäure des Chinolins aus durch Verschmelzen mit Kali, wie auch vom ana-Amidochinolin aus und zwar theils über die Diazoverbindung nach der Sandmeyer'schen Methode, theils durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr ausgeführt worden. Zur Gewinnung im Grossen wird

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 249.
[2]) Paul Grau, Inaug.-Dissertation, Freiburg i. B. 1893.

sich nach unseren Erfahrungen event. das erste Verfahren (unter Anwendung durch Sulfoniren von Chinolin gewonnener ana-Sulfonsäure) als das vortheilhafteste empfehlen, während für die Darstellung kleinerer Mengen zu theoretischen Versuchen der einfachste Weg der durch Zersetzen von ana-Amidochinolin mit Salzsäure im Rohr sein dürfte. — Man verfährt am besten so, dass 4 Grm. salzsaures Amidochinolin, wie es bei der Darstellung aus ana-Nitrochinolin erhalten wird, mit 25 Grm. rauchender Salzsäure während 4—5 Stunden im Rohr auf eine Temperatur von 215°—220° erhitzt werden. Nach dem Erkalten finden sich im Rohr Chlorammoniumkrystalle in grosser Menge abgeschieden, nach deren Entfernung die stark saure Reactionsflüssigkeit bis fast zur Trockne eingedampft wird. Der Rückstand ist dann in wenig Wasser aufzunehmen, die Lösung event. zu filtriren und sodann mit kohlensaurem Alkali zu neutralisiren. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt, das nur, wenn die Fällung in concentrirter Lösung geschieht, sich sogleich in grösserer Menge ausscheidet, und nach dem Trocknen meist eine dunkle, braune oder grünschwarze, bröckliche Masse bildet, wird durch Kochen seiner alkoholischen oder alkalischen Lösung mit Thierkohle und nach dem Wiederausscheiden aus diesen Lösungen durch Sublimation gereinigt. Man erhält das ana-Oxychinolin auf diese Weise im reinsten Zustand in Form eines schwach gelblichen, krystallinischen Pulvers, welches beim Erhitzen im Röhrchen gegen 210° sich dunkel zu färben beginnt und bei 224° unscharf zu einer schwarzbraunen Masse schmilzt. — Mit Wasserdampf ist das ana-Oxychinolin kaum übertreibbar und auch aus den verschiedensten Lösungsmitteln ist es nicht gelungen, das Präparat in messbaren, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Am ersten ist vielleicht noch eine charakteristische Krystallisation aus alkoholischer Lösung durch Zusatz eines anderen schlechteren Lösungsmittel zu erwarten. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und hinterbleibt beim langsamen Eindunsten der Lösung in Form von kleinen, aus farblosen Nädelchen gebildeten Wärzchen. Auch in heissem Wasser ist das ana-Oxychinolin ziemlich löslich; von Aether dagegen wird es nur verhältnissmässig recht wenig aufgenommen.

Das salzsaure Salz: $\overset{5.}{HO}.C_9H_6N.HCl$, entsteht beim langsamen Eindunsten einer Lösung von ana-Oxychinolin in nicht zu verdünnter Salzsäure. Es krystallisirt in kleinen, gelben Krystallsäulchen, die gar nicht so unbeständig sind und bei 240° schmelzen.

Das Platindoppelsalz:

$$[\overset{5.}{HO}.C_9H_6N.HCl]_2.PtCl_4 + 4H_2O,$$

fällt beim Vermischen der beiden Componenten in concentrirten Lösungen als krystallinischer, goldgelber Niederschlag; durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure erhält man schöne, gelbe Krystalle, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

ana-Oxychinolin-Jodmethylat: $\overset{5.}{HO}.C_9H_6N.CH_3J$, entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute durch Erhitzen der beiden Componenten (Jodmethyl im Ueberschuss) im Rohr, und zwar ist dazu ein 2—3 stündiges Erhitzen auf 120° nöthig. Nach dem Reinigen des eine dunkelgelbe, krystallinische Masse bildenden Rohproduktes in der gewöhnlichen Weise erhält man das Jodmethylat beim Umkrystallisiren aus Wasser in zwei, auch durch ihre Farbe verschiedenen Modificationen, entweder nämlich als kurze, aber gut ausgebildete braunroth glänzende Säulen, oder als dünne, undeutliche Krystallaggregate von goldgelber Farbe. Beide Formen zeigen im Uebrigen gleiches Verhalten und denselben Schmelzpunkt von 224°; sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, scheiden sich aber, wenn die wässrige Lösung zu weit eingekocht wird, in Form eines rothbraunen, zähflüssigen Oeles ab, das erst durch längeres Stehen wieder krystallinisch erstarrt.

ana-Oxychinolin-methyloxydhydrat:

$$\overset{5.}{HO}.C_9H_6N\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Wird eine Auflösung des ana-Oxychinolinjodmethylates mit Alkali versetzt, so kündigt sich die Umsetzung sofort durch Eintreten von intensiver Rothfärbung an und die Reaction verläuft gleichmässig vom Zugeben des ersten Tropfens Alkali bis zum Erreichen eines Ueberschusses; beim Durchschütteln mit Aether wird von diesem keine Spur einer organischen Base aufgenommen und es unterliegt keinem Zweifel, dass bei

dieser Zersetzung mit Alkali nur die nämliche Verbindung erhalten wird, welche auch aus diesem Jodmethylat durch Silberoxyd entsteht. Dieselbe ist in Wasser mit stark alkalischer Reaction und intensiv rother Farbe leicht löslich und kann, ohne Veränderung zu erleiden, mit Alkalien zur Trockne eingedampft werden. Sie ist auch leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungen in prachtvoll dunkelrothen, glasglänzenden Säulen; dagegen ist sie in absolutem Aether unlöslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch viel Aether in Form rother, feiner Nadeln ausgeschieden. In Chloroform löst sie sich nur wenig und zwar mit violetter Farbe. Die dunkelrothe wässrige Lösung nimmt beim Hindurchleiten von Kohlensäure unter Absorption derselben eine hellere Farbe an, beim Eindampfen dieser Lösung aber zersetzt sich das kohlensaure Salz wieder unter Hinterlassung der rothen Base, kurz, es kann keinem Zweifel unterliegen, dass hier als Umsetzungsprodukt des ana-Oxychinolinalkylates durch Alkali ein quaternäres Ammoniumhydroxyd derselben Art gebildet ist, wie sie auch für die entsprechenden Derivate der drei anderen, im Benzolring hydroxylirten Oxychinoline constatirt worden ist.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass wir sofort nach dieser Beobachtung unsere neulich[1]) mitgetheilten Versuche betreffs der Zersetzung des ana-Oxy-p-chlorchinolin-Jodmethylates durch Kali einer wiederholten Prüfung unterzogen haben, umsomehr, als uns die aus der damaligen Untersuchung hervorgegangenen und a. a. O. beschriebenen Präparate selbst in genügender Menge noch zu Gebote standen. Dabei hat sich denn sogleich herausgestellt, dass unserer damaligen Angabe:

> *„es entstehe aus diesem Methylat durch Einwirkung von Alkali eine in Aether mit gelber Farbe lösliche Base“*

ein Irrthum oder eine Verwechslung zu Grunde liegen müsse — denn als wir das Präparat, welches durch die Etiquette als das aus der ätherischen Lösung der Base durch Ausschütteln mit Salzsäure wieder erhaltene Chlormethylat mit

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 250.

dem Schmelzpunkt 236° gekennzeichnet ist, in wässriger Lösung mit Kali zersetzten und die rothe Lösung mit Aether durchschüttelten, da nahm der Aether nicht eine Spur gelber Farbe an und beim Abdampfen der abgehobenen Aetherschicht hinterblieb keine Spur einer organischen Base. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als der Versuch mit einer grösseren Menge frischen Jodmethylates, das demselben Vorrath, wie die zu den früheren Versuchen verwendete Substanz, entstammt, wiederholt wurde. Auch hier ergab die Kalireaction nur die nämliche, rothe, in Aether unlösliche Ammoniumhydroxydbase, welche auch durch die Zersetzung des Jodmethylates mittelst Silberoxyd gebildet wird. — Geht aus dem Gesagten zur Genüge hervor, dass der Irrthum unserer ersten Beobachtung allein auf den damals angewendeten Aether zurückzuführen ist, so wird der ganze Vorfall noch erklärlicher, wenn wir hinzufügen, dass nach unseren Erfahrungen Aether. der gewisse Mengen Alkohol enthält, allerdings diese in reinem Aether unlöslichen, rothen Ammoniumoxydhydrate mit gelber Farbe aufnimmt, und dass aus alkalischen Lösungen von gewissen Concentrationen beim Schütteln mit solchem alkoholhaltigen Aether ganz intensiv gelb gefärbte ätherische Auszüge gebildet werden, die genau so, wie wir es a. a. O. S. 251 beschrieben haben, wieder entfärbt werden, wenn der wässrigen Lösung durch Eintragen von Kalistücken eine grössere Concentration ertheilt wird. Freilich, wie es möglich war, dass bei unseren Versuchen überhaupt ein solcher unreiner Aether zur Anwendung kommen konnte, und dass er gerade nur zu diesen Reactionen mit dem ana-Oxy-p-chlorchinolin, die meines Erinnerns mit den anderen Versuchen zugleich ausgeführt worden sind, zur Anwendung gekommen ist, — darüber vermag ich mir keine Erklärung mehr zu verschaffen. — Mag dem jedoch sein, wie es will, jedenfalls beruht die Beobachtung, dass das Jodmethylat des ana-Oxy-p-chlorchinolins bei der Zersetzung durch Alkali eine ätherlösliche Base liefere, auf einem Irrthum und diesen Irrthum zu berichtigen, war der Hauptzweck dieser Notiz.

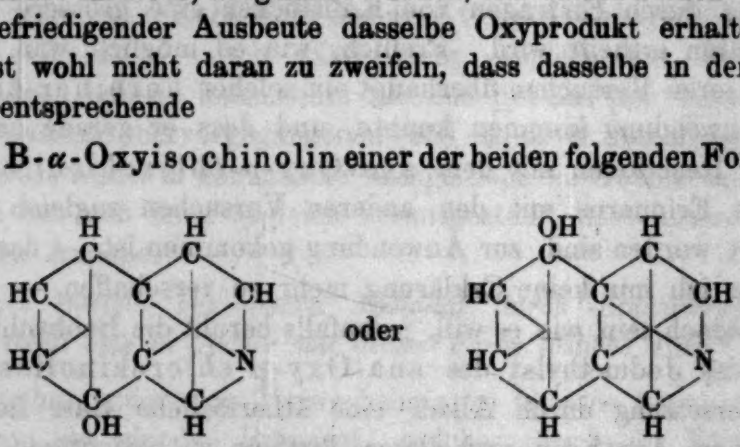
Danach erscheint es also auf Grund unserer heutigen Kenntnisse für den interessanten Einfluss, welchen eine im Chinolin benzolständige Hydroxylgruppe auf die

Reactionsart der Alkylate ausübt, soweit es sich um die Bildung beständiger quaternärer Ammoniumhydroxyde handelt, gleichgültig zu sein, welche specielle Stelle am Benzolring diese Gruppe einnimmt. — Insbesondere hat die früher von uns in dieser Beziehung namentlich betonte Unterscheidung in der Wirkungsweise von α- und β-ständigen Hydroxylgruppen ihre Berechtigung verloren.

Dass übrigens auch für das Isochinolin das Gleiche gilt, dass auch hier das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe am stickstofffreien Ring — einerlei ob in α- oder in β-Stellung — genügt, um die Entstehung beständiger Ammoniumhydroxyde aus den Alkylaten auch unter der Einwirkung der Alkalien zu bedingen, dafür einen Beweis beizubringen, ist uns soeben gelungen.

Aus dem neulich beschriebenen und als B-α-Nitroderivat definirten Nitroisochinolin[1]) hat Hr. Gutzeit die zugehörige Oxyverbindung dargestellt. Es ist das mit Hülfe des neulich gleichfalls beschriebenen B-α-Amidoisochinolins, und zwar sowohl über die Diazoverbindung durch Umkochen der letzteren in schwefelsaurer Lösung, wie auch durch Erhitzen des salzsauren Amidoisochinolins mit rauchender Salzsäure im Rohr, ausgeführt worden, und da auf beiden Wegen in befriedigender Ausbeute dasselbe Oxyprodukt erhalten ist, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass dasselbe in der That das entsprechende

B-α-Oxyisochinolin einer der beiden folgenden Formeln:



ist, also jedenfalls den Hydroxylrest in einer α-Stellung enthält. Von diesem Oxyisochinolin, mit dessen eingehen-

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 254. [2]) Das. S. 246.

derem Studium Hr. Gutzeit in meinem Laboratorium beschäftigt ist, sei hier nur erwähnt, dass es dem von mir und Raps[1]) aus der Isochinolinsulfonsäure I durch Verschmelzen mit Kali gewonnenen und als Oxyisochinolin I beschriebenen Präparat zum Verwechseln ähnlich ist, so dass wir die Prüfung der beiden Substanzen auf ihre Identität ernstlich in Angriff genommen haben. Aus diesem Oxyisochinolin, — es sublimirt in farblosen, glänzenden Nädelchen, die bei 230° schmelzen, und krystallisirt aus Alkohol in harten, kurzen Prismen von dem gleichen Schmelzpunkt, — haben wir das Jodmethylat dargestellt und untersucht, in welchem Sinn seine Umsetzung durch Silberoxyd einerseits und durch Alkalien andererseits verläuft. Dabei hat sich denn gezeigt, dass sich auch dieses B-α-Oxyisochinolin-Jodmethylat genau so wie es für die Jodmethylate der Oxyisochinoline beschrieben ist, verhält und unter dem Einfluss der beiden Reagentien dasselbe quaternäre Ammoniumhydroxyd als in Aether unlösliche Base, die aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz der genügenden Menge Aether in feinen, gelben Nadeln ausgeschieden wird, bildet.

Indem ich uns die ausführliche Beschreibung aller dieser Reactionen und Präparate vorbehalte, möchte ich vorläufig nur noch auf folgende Beziehungen hinweisen:

In dem Jodmethylat des B-α-Nitroisochinolins haben wir ein Alkylat kennen gelernt, aus welchem weder durch Kali noch durch Silberoxyd ein beständiges Ammoniumhydroxyd erhalten werden kann, welches vielmehr — wie die einfachen Chinolinalkylate — mit beiden Reagentien die gleiche, ätherlösliche Base giebt, deren Salze mit den Alkylaten identisch sind. — Ersetzen wir die Nitrogruppe durch Brom, so erhalten wir in dem beschriebenen

Jodmethylat des B-α-Bromisochinolin[2]) ein Alkylat, welches sich wie die Alkylate des einfachen Isochinolins verhält, das heisst bei der Umsetzung mit Silberoxyd das in Aether unlösliche Ammoniumhydroxyd entstehen lässt, dagegen unter der Einwirkung von Alkalien (auch aus dem mit Silberoxyd primär dargestellten Alkylhydroxyd) eine

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 244. [2]) Das. 47, 263.

ätherlösliche Base liefert, deren Salze aber nicht mit den entsprechenden Alkylaten identisch sind; und genau ebenso verhält sich das Jodmethylat des B-α-Amidoisochinolins.

Ersetzen wir endlich die Nitrogruppe durch den Hydroxylrest, so erhalten wir, wie oben gezeigt, in dem

Jodmethylat des B-α-Oxyisochinolins ein Alkylat, welches sich in seiner Verseifungsumsetzung genau wie die Alkylate der B-Oxychinoline verhält, das heisst sowohl durch Alkalien, wie durch Silberoxyd in dasselbe beständige und in Aether unlösliche Ammoniumhydroxyd übergeführt wird. — In dem

Jodmethylat des B-α-Methoxyisochinolin hoffen wir ein Alkylat gewinnen zu können, das mit Silberoxyd das Ammoniumhydroxyd, mit Alkalien dagegen eine solche ätherlösliche Base liefern wird, deren Salze mit den entsprechenden Alkylaten identisch sind. — Dann würde es gelungen sein, alle vier verschiedenen Umsetzungsarten, deren die Alkylate der Chinolin- und Isochinolingruppe fähig sind, in einer zusammengehörigen Reihe an vier Verbindungen zur Repräsentation zu bringen, deren ganze Verschiedenheit nur in der differenten Natur eines einzigen, an bestimmter, aber immer an derselben Stelle stehenden Substituenten besteht.

In Betreff der am Benzolkern amidirten Derivate der Chinolinreihe genüge es, vor der Hand auf die interessante Thatsache hinzuweisen, dass diese Verbindungen in der Reactionsart ihrer Alkylate sich nicht an die entsprechenden Oxychinoline, sondern an die ihnen correspondirenden Halogenderivate anschliessen. Die Untersuchungen zur Beschaffung eines umfassenden Beweismaterials werden auch in dieser Richtung fortgesetzt.

Freiburg i. B., März 1893.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

14. Ueber Pyrazine und Piperazine;

von

C. Stoehr.

I. Abhandlung.

Die Klasse von Basen, über welche hier Mittheilung gemacht werden soll, war bereits früher Gegenstand von zwei kurzen Abhandlungen[1]), in deren ersten dieselbe bezeichnet wurde als eine neue Klasse von organischen Basen. Auf einer mehr speculativen als durch das Experiment gegebenen Grundlage wurde damals für diese Körper eine Constitution angenommen, wie sie bisher den sog. Ketinen zugeschrieben wurde, dabei aber ihre Verschiedenheit von letzteren betont, und die Frage aufgeworfen, ob diesen Ketinen nicht am Ende eine andere Constitution zukomme. Vorausgesetzt wurde natürlich die Richtigkeit aller der Angaben, wie sie über letztere Körper, namentlich wie sie über das Ketin selbst vorlagen. Das aber trifft keineswegs zu, wie sich aus den nachstehend mitgetheilten Untersuchungen ergeben hat, durch deren Resultate meine anfänglich vertretene Auffassung der in Frage kommenden Basen als Homologe der Stammsubstanz $C_4H_4N_2$, als Homologe des Pyrazins Bestätigung findet.

Bevor ich zu diesen Untersuchungen selbst übergehe, muss ich jedoch zurückkommen auf eine Bemerkung, welche Herr Dennstedt[2]) an meine letzte Mittheilung über das Dimethyldiazin[3]) geknüpft hat. Trotz meiner genauen Analysen hält er die Frage nach der empirischen Zusammensetzung dieses Diazins $C_6H_8N_2$ für eine noch offene, hält namentlich nicht für ausgeschlossen die durch die Formel $C_6H_{10}N_2$ ausgedrückte Zusammensetzung, wie solche von Étard[4]) seinem „Glycolin" zuerkannt wurde. Zweifellos erscheint jedenfalls die Identität meiner Base mit jenem Glycolin Étard's, dessen Arbeit mir

[1]) Dies. Journ. 43, 156 u. Ber. 24, 4105.
[2]) Ber. 25, 259. [3]) Das. 24, 4105.
[4]) Compt. rend. 92, (1881) 460 u. 795.

erst im späteren Verlauf meiner Untersuchung zu Gesicht kam. Étard hielt den Körper zuerst für ein Hydroxypicolin C_6H_9NO (also ein Dihydro-oxypicolin), später kam er seiner wahren Zusammensetzung näher durch die Bestimmung seines Stickstoffgehaltes, stellte die Formel $C_6H_{10}N_2$ auf und schlug den Namen Glycolin vor. Ueber die Constitution dieser Base vermochte sich Étard, wie er selbst sagt, keinerlei Vorstellung zu bilden, aber auch ihre empirische Zusammensetzung wird durch seine Analysen keineswegs erwiesen, jedenfalls vermögen deren Resultate keine Entscheidung zu geben zwischen den Formeln $C_6H_{10}N_2$ und $C_6H_8N_2$ und seine bei den Salzen gefundenen analytischen Resultate sind werthlos, weil unrichtig.

Wenn ich auch zugebe, dass durch Analysen von Salzen eine Entscheidung kaum zu treffen ist zwischen den fraglichen, nur um 2 Atome Wasserstoff sich unterscheidenden Formeln, so muss dem gegenüber doch hervorgehoben werden, dass sich eine solche wohl und mit aller Sicherheit treffen lässt durch die Analyse der Base selbst und auch längst getroffen ist durch meine Analysen zu Gunsten der Formel $C_6H_8N_2$.

Da ich anfänglich vermeinte eine Pyridinbase in Händen zu haben, etwa eines der noch unbekannten Lutidine, so wurden wegen des niedrig gefundenen Kohlenstoffgehaltes mehrere Analysen ausgeführt, indes mit übereinstimmenden Resultaten; über die Natur der Base gab erst eine Stickstoffbestimmung die Aufklärung. Einige dieser analytischen Daten mögen hier zum Vergleiche mit jenen Étards und den von beiden Formeln verlangten Procentgehalten Zusammenstellung finden:

1. 0,1481 Grm. gaben 0,3652 Grm. CO_2 und 0,1027 Grm. H_2O.
2. 0,1380 Grm. gaben 0,3381 Grm. CO_2 und 0,0944 Grm. H_2O.
3. 0,1197 Grm. gaben 25,8 Ccm. N bei 764,5 Mm. und 9,5°.

	Gefunden:			Berechnet für:		Étard fand:		
	1.	2.	3.	$C_6H_8N_2$	$C_6H_{10}N_2$	1.	2.	3.
C	67,25	66,81	—	66,66	65,45	64,8	64,5 %	—
H	7,69	7,61	—	7,40	9,09	8,5	8,3 „	—
N	—	—	26,01	25,92	25,45	—	—	25,6 %

Durch diese Resultate der Analyse erschien mir die wasserstoffärmere Formel mit aller Sicherheit festgestellt, auf sie wies auch — und darauf legte ich besonderen Werth — der ganze chemische Charakter der Base hin. Gleich jener mit

und neben ihr gebildeten Base $C_8H_{12}N_2$, deren Zusammensetzung ebenso durch die Analyse[1]) völlig ausser Zweifel gerückt war, konnte sie nicht gut anders aufgefasst werden als ein Derivat, als ein Homologes der Stammsubstanz $C_4H_4N_2$, und zwar, wie gleichfalls kaum anders anzunehmen war, als desjenigen der möglichen Isomeren, welchem eine symmetrische Anordnung der Atome zukommt. Wenn nun Hr. Dennstedt seine Zweifel begründet mit der Bildungsgleichung:

$$2C_3H_4O + 2NH_3 = C_6H_{10}N_2 + 2H_2O,$$

so heisst das doch die Art unserer Beweisführung auf den Kopf stellen. Diese Gleichung, wie auch ihr Vorbild, welches den Entstehungsprocess von β-Methylpyridin illustriren soll, haben doch keine beweisende Kraft, haben nicht einmal sonderlichen Werth, da sie wohl Ausgangspunkt und Endpunkt einer Reaction markiren, für die Hauptsache aber, für ihren Verlauf nicht die geringste Erklärung in sich schliessen. So glatt, so einfach und sauber, als es nach der von Dennstedt citirten Gleichung den Anschein erwecken könnte, verläuft doch der Process nicht, welcher zur Bildung von β-Methylpyridin führt. So müssen doch z. B. Wanderungen von Wasserstoffatomen angenommen werden, soll die Bildung der Methylgruppe verständlich erscheinen. Mehr Schwierigkeiten bereitet auch die Annahme nicht, dass Wasserstoffabspaltungen stattfinden und man kann, will man überhaupt eine solche Gleichung aufstellen, für die Entstehung des Diazins aus Glycerin eine solche auch folgender Weise formuliren:

$$2C_3H_4O + 2NH_3 = C_6H_6N_2 + 2H_2O + H_2.$$

Sehen wir doch ein Gleiches, die Abspaltung zweier Wasserstoffatome, auch bei der Bildung dieser nämlichen Körper aus Isonitrosoketonen, hier sogar trotz der Gegenwart von Wasserstoff in statu nascendi, sehen wir doch das Gleiche auch bei der Bildung von Tetramethylpyrazin aus β-Brom-, resp. Hydroxylävulinsäure und Ammoniak, wofür L. Wolff[2]) die Gleichungen:

$$2C_5H_7BrO_3 + 2NH_3 = C_8H_{12}N_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2HBr + H_2,$$

resp. $$2C_5H_7(OH)O_3 + 2NH_3 = C_8H_{12}N_2 + 2CO_2 + 4H_2O + H_2$$

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 159.

[2]) Ber. 20, 427.

aufstellt, ohne dass sich, wie Wolff meint, über das Schicksal dieser zwei Wasserstoffatome etwas bestimmtes angeben liesse. Das Dihydroprodukt ist eben unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig; dass es vorübergehend gebildet wird, darf gefolgert werden aus dem Verlauf, welchen die Reaction nimmt, wenn statt Ammoniak ein primäres Amin (Anilin) zur Einwirkung gelangt auf β-Bromlävulinsäure. An Stelle der beiden Wasserstoffatome treten dann zwei Phenylgruppen in das Molekül der Base, die keiner Abspaltung unterliegen. Die bisecundären Dihydropyrazine zeigen also wesentlich anderes Verhalten als jene entsprechenden Dihydropyridine, wie solche nach der Methode von Hantzsch gebildet werden. Noch unbeständiger als diese bisecundären, erscheinen jene bitertiären Dihydropyrazine, welche aus Benzil und Aethylendiamin (resp. Propylendiamin)[1]) gewonnen wurden; schon unter der Einwirkung von Mineralsäuren zerfallen sie in ihre Componenten.

Alle diese Vorgänge, wie sie sich abspielen bei den verschiedenen Bildungsweisen von Pyrazinen, stehen demnach im Einklang mit den Resultaten meiner Analysen, welche beweisen, dass auch aus Glycerin nicht wasserstoffreichere Basen entstehen. Wahrscheinlich ist ja, dass ihre Bildung zurückzuführen ist auf die Entstehung von Acroleïn. Aber Acroleïn ist keineswegs das einzige Produkt, welches in diesem Process eine intermediäre Rolle spielt. So tritt namentlich auch Aldehyd auf und betheiligt sich an der Bildung der Basen und es liesse sich für die verschiedenen Pyridinbasen wie Pyrazine eine ganze Reihe solcher Bildungsgleichungen aufstellen, mit und ohne Wasserstoffabspaltung, doch erscheint mir deren Werth ein höchst problematischer.

Gewichtiger würde es sein, wenn das Dimethyldiazin eine Nitrosoverbindung zu bilden vermöchte, wie Dennstedt behauptet. Das beruht aber auf einem Irrthum, nicht so sehr bezüglich der beobachteten Thatsache, als vielmehr ihrer Erklärung. Behandelt man die fragliche Base in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so tritt in der Kälte wenig Ein-

[1]) Mason, Ber. 1887, 269; 1889, 346; Journ. chem. Soc. 1889, 97; Strache, Ber. 1888, 2358.

wirkung zu Tage, aber schon bei geringer Erwärmung auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit, es tritt prägnant der Geruch nach Blausäure auf, den auch Étard beobachtete bei der Oxydation seines Glycolins mittelst Salpetersäure. Zieht man nun die gelb gefärbte Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man allerdings — doch nur in Spuren — ein Oel, das die Liebermann'sche Reaction zeigt und einen heftigen, die Schleimhäute stark angreifenden, gleich Senföl in die Nase stechenden Geruch besitzt. Ob dieser Körper eine Nitrosoverbindung ist, erscheint mir noch sehr fraglich, sicherlich aber ist er keine Nitrosoverbindung der vermeintlichen Base $C_6H_8(NH)_2$. Die mit Natriumnitrit behandelte Base wird fast quantitativ aus der mit Aether ausgezogenen sauren Lösung mittelst Kali wiedergewonnen. Das Produkt, welches Dennstedt für eine Nitrosoverbindung der Base nahm, ist jedenfalls durch tieferen Eingriff der salpetrigen Säure in das Molekül der Base entstanden, wohl durch Oxydation, das beweist schon das Auftreten der Blausäure. Es wurden bedeutende Quantitäten des Diazins mit Natriumnitrit (in gleicher Menge) behandelt — die Base wurde ja überhaupt so gereinigt — ohne dass nennenswerthe Mengen dieses vermeintlichen Nitrosamins gewonnen werden konnten.

Dennstedt's Zweifel an der empirischen Zusammensetzung der Base $C_6H_8N_2$ sind also von jedem Gesichtspunkte aus völlig unbegründet. Eher wären solche berechtigt gewesen an der von mir angenommenen Constitution, umsomehr als ich die Basen aus Glycerin für verschieden hielt von den früher als „Ketine" bezeichneten Körpern. Doch hat ihre weitere Untersuchung ergeben, dass man es hier mit Körpern ein und derselben Klasse zu thun hat. Die bisher als Dimethyldiazin bezeichnete Base ist nicht allein isomer mit dem „Ketin", beides sind Dimethylpyrazine, beide sind sogar identisch. Das freilich konnte nicht vermuthet werden von einer völlig unzersetzt, bei 154° siedenden Base, dass sie sich identisch erweisen würde mit einem Körper, von dem angegeben wurde, dass er ungefähr bei 170°—180° siede, bei seiner Destillation aber grösstentheils Zersetzung erleide.

Um die Frage nach der Constitution meiner Diazine experimentell zu lösen, war es mir nothwendig erschienen,

zunächst das mit dem Dimethyldiazin, $C_6H_8N_2$, isomere sog. „Ketin" aus Isonitrosoaceton darzustellen und beide Körper einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Das unerwartete Resultat derselben findet sich vorstehend bereits erwähnt. Ferner schien es geboten, die Diazine $C_6H_8N_2$ und $C_8H_{12}N_2$ der Reduction zu unterwerfen. War ihre Constitution wirklich die angenommene, so mussten sie durch Addition von Wasserstoff übergeführt werden können in Homologe des Piperazins. Und das war in der That möglich. Das Diazin $C_6H_8N_2$ konnte mittelst Natrium und Alkohol in eine Base $C_6H_{14}N_2$, ein Dimethylpiperazin, und die Base $C_8H_{12}N_2$, ein Aethylderivat der vorigen, in eine bisecundäre Base $C_8H_{18}N_2$, ein Dimethyläthylpiperazin, übergeführt werden. Des weiteren gelang es auch, aus dem Piperazin selbst die Stammsubstanz aller dieser Körper, die schon von verschiedenen Seiten vergeblich gesuchte Base $C_4H_4N_2$ darzustellen, das Paradiazin (Piazin) oder Pyrazin, welche Bezeichnung unter den in Vorschlag gebrachten am meisten Anklang gefunden hat und mit Recht. Diese dem Wort „Pyridin" analog gebildete Benennung wird vollkommen gerechtfertigt durch die Analogie dieser Base und ihrer Homologen mit den Basen der Pyridinreihe, sowohl hinsichtlich ihrer Bildungsweisen, wie namentlich auch in ihrem gesammten chemischen Verhalten.

I. Die Pyrazine, $C_nH_{2n-4}N_2$,

schliessen sich auf das engste an die Pyridinbasen an in ihrem ganzen Charakter. Es sind flüchtige, basische Flüssigkeiten, welche völlig unzersetzt sieden, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar erscheinen, wenigstens in ihren niederen Homologen. Bei steigendem Molekulargewicht tritt der Kohlenwasserstoffcharakter mehr in den Vordergrund, die Löslichkeit in Wasser vermindert sich, alle aber bleiben sie leicht löslich in Alkohol und in Aether. In alkalischen Laugen sind sie unlöslich und können also mittelst Aetzkali leicht aus ihren wässrigen Lösungen abgeschieden und gleich den Pyridinbasen über festem Kali völlig entwässert werden. Mit Wasser bilden die Pyrazine leicht Hydrate, welche zum Theil schön krystallisiren, namentlich scheint eine Tendenz zur Krystallisation

den methylirten Homologen innezuwohnen, ähnlich den methylirten Benzolen. Auf diese Hydratbildung ist wohl auch ihre hygroskopische Eigenschaft zurückzuführen; gleich den Pyridinbasen ziehen sie an der Luft leicht Wasser an. Die Pyrazine sind sowohl für sich als auch mit Wasserdampf leicht und unzersetzt flüchtig, in reinem Zustande völlig unverändert haltbar. Ihnen allen gemeinsam ist ein eigenthümlicher, sehr charakteristischer, ganz schwach narcotischer Geruch, der sich noch am ehesten vergleichen lässt mit jenen der Pyridinbasen, wenigstens dem der höheren Homologen. Dieser Geruch hat durchaus nichts penetrantes und nicht im entferntesten Aehnlichkeit mit jenem der Carbylamine, wie solches angegeben wurde.

Als Ammoniakderivate besitzen die Pyrazine den Charakter von Basen, doch sind ihre basischen Eigenschaften schwächer ausgeprägt als bei den Pyridinbasen. Sie können ja aufgefasst werden als Pyridine, in welchen eine dreiwerthige Methenylgruppe ersetzt ist durch Stickstoff, sie stehen also zu den Pyridinen in ganz ähnlicher Beziehung wie diese selbst zum Benzol. Durch diesen Eintritt eines zweiten Stickstoffatoms in den Sechsring wird also dessen basische Eigenschaft nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, erhöht, im Gegentheil vermindert, was übrigens ja im Einklang steht auch mit anderweitigen Beobachtungen. Trotz ihrer zwei Atome Stickstoff sind die Pyrazine einsäurige und gerade nicht sehr starke, immerhin noch kräftige Basen. Durch den Eintritt aromatischer Substituenten wird indessen ihr basischer Charakter schon so verwischt, dass z. B. die Diphenylpyrazine in concentrirten Mineralsäuren zwar noch löslich sind, durch Zusatz von Wasser aber in freiem Zustande wieder abgeschieden werden, auch Jodmethyl nicht mehr zu addiren vermögen. In allen untersuchten Salzen, von denen sich besonders die Pikrate durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen, sowie ihre Krystallisationsfähigkeit, erweisen sich die Pyrazine als einsäurige Basen, welche nur ausnahmsweise in den Platinsalzen auch zweisäurig aufzutreten vermögen. Ihre Neigung jedoch, als einsäurige Basen zu fungiren, tritt gerade bei diesen Platinsalzen sehr augenfällig zu Tage. Die normalen Platinsalze erleiden nämlich rasch und noch leichter als die Platin-

salze von Pyridinbasen jene Modification, wie sie für letztere charakteristisch ist und von Anderson bekanntlich zuerst beobachtet wurde, sie verlieren dabei aber nicht allein Salzsäure, in einzelnen Fällen wurde auch der Austritt von Platinchlorid beobachtet. Es entstehen dann Platinsalze von gleichem Typus, wie die der einsäurigen Pyridinbasen, so z. B. gehen beim Dimethylpyrazin die beiden normalen Platinsalze

$$(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 \text{ und } C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4$$

beim Kochen in wässriger Lösung über in das Salz

$$(C_6H_8N_2)_2PtCl_4,$$

etwa nach den Gleichungen:

$$(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 = (C_6H_8N_2)_2PtCl_4 + 2HCl,$$

resp.
$$2C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 = (C_6H_8N_2)_2PtCl_4 + 4HCl + PtCl_4.$$

Gleich den Platinosalzen der Pyridinbasen sind auch diese Salze selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslich, und auf der Bildung eines solchen Salzes beruht jedenfalls das merkwürdige Verhalten, wie es L. Wolff[1]) erwähnt bei dem Platinsalz des Tetramethylpyrazins, dass es sich nämlich beim Kochen zersetze unter Abscheidung der freien Base. Die Base selbst aber kann sich unter diesen Umständen und bei ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser sicherlich nicht abgeschieden haben.

Bezeichnend für den schwach ausgeprägten Basencharakter ist namentlich auch das Verhalten der Pyrazine zu Quecksilberchlorid. Selbst bei Gegenwart von viel Salzsäure betheiligt sich letztere niemals, soweit die Beobachtungen reichen, an der Salzbildung; stets erhält man säurefreie Doppelverbindungen der Base mit dem Quecksilbersalz. Aehnliche, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Doppelverbindungen bilden die Pyrazine auch mit Silbernitrat.

Der Einsäurigkeit der Pyrazinbasen in ihren Salzen entspricht auch ihr Verhalten gegen Jodalkyle. Stets vereinigen sie sich nur mit 1 Mol. derselben zu Ammoniumjodiden, aus welchen die freien Ammoniumbasen ihrer leichten Zersetzlichkeit halber noch nicht erhalten werden konnten. Diese Vereinigung mit Jodalkylen vollzieht sich weit langsamer und träger als bei den Pyridinbasen. Am leichtesten und vollständigsten findet sie noch statt mit Jodmethyl. Die Reactions-

[1]) Ber. 20, 427.

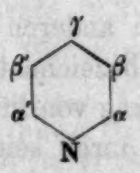
fähigkeit nimmt jedoch rasch ab mit steigendem Molekulargewicht der Haloïdester; schon beim Jodäthyl erstreckt sich die Bildung des Ammoniumsalzes selbst in höherer Temperatur nur auf einen Theil der angewandten Agentien. Umgekehrt zerfallen diese Jodalkyladditionsprodukte bei hoher Temperatur verhältnissmässig leicht in ihre Componenten.

Durch Oxydationsmittel können die Homologen des Pyrazins übergeführt werden in die Carbonsäuren, indem die Seitenketten wie bei den Pyridinbasen oder den Homologen des Benzols zu Carboxyl verbrannt werden. Der Diazinring erweist sich jedoch weit weniger widerstandsfähig als der Pyridinkern. Am günstigsten noch bezüglich der Ausbeute wirkt Kaliumpermanganat.

Mit Brom verbinden sich die Pyrazine bei gewöhnlicher Temperatur zu unbeständigen Additionsprodukten, welche bei höherer Temperatur und Druck völliger Zersetzung unterliegen.

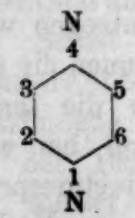
Den Pyridinbasen vollkommen analog ist auch das Verhalten der Pyrazine gegen Reductionsmittel. Gleich jenen nehmen sie beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium leicht 3 Paare Wasserstoffatome auf und gehen so quantitativ über in die Piperazine. Letztere stehen also zu den Pyrazinen ganz in gleicher Beziehung, wie die Piperidin- zu den Pyridinbasen. Umgekehrt kann diesen Piperazinen — wie den Piperidinen — Wasserstoff entzogen werden durch Destillation über Kalk oder Zinkstaub, können die secundären Piperazine zurückverwandelt werden in die tertiären Pyrazine, wenn auch dieser Oxydationsvorgang bei weitem keinen so glatten Verlauf nimmt wie der Reductionsprocess.

Angesichts dieser weitgehenden Analogie im Verhalten der fraglichen Körperklassen, wie sie ja schon in ihren Benennungen zum Ausdruck gelangt ist, wäre es wohl am zweckmässigsten, auch die bei den Pyridinbasen übliche Bezeichnungsweise zu adoptiren für das Pyrazin und seine Derivate, wie dies versinnbildlicht wird durch folgende Schemata:

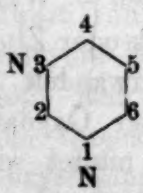


und nicht etwa unter Beibehaltung der Buchstaben des griechischen Alphabetes die 4 Kohlenstoffatome des Pyrazinkernes fortlaufend zu bezeichnen als α, β, γ und δ. Man hätte dann ähnlich, wie bei den Pyridinderivaten für die beiden Paare, zum Stickstoff völlig symmetrisch gelagerter Kohlenstoffatome auch die gleiche Bezeichnung; die Stelle des in seiner Art einzigen, letzten, des γ-Kohlenstoffatoms im Pyridin nimmt hier das zweite Stickstoffatom ein. Dieser Benennung käme auch analoge Bedeutung zu, wie beim Pyridin, wenigstens im Hinblick auf eines der beiden Stickstoffatome; α, resp. α' würde die Orthostellung, β, resp. β' die Metastellung zu je einem N-Atom zum Ausdruck bringen. Die nämliche Bezeichnungsweise wäre natürlich auch auszudehnen auf die zwei isomeren Basenreihen, welche als Pyrimidine und Pyridazine unterschieden werden.

Weit vorziehen aber möchte ich eine Bezeichnungsweise durch die Zahl, welche am besten auch auf die Pyridinreihe endlich Anwendung finden sollte. Bezeichnet man das eine der beiden N-Atome im Pyrazin — gleichviel welches — mit 1, und nummerirt von links nach rechts, also im Sinne des laufenden Uhrzeigers fort, wie an den beigegebenen Formeln ersichtlich:



Pyrazin

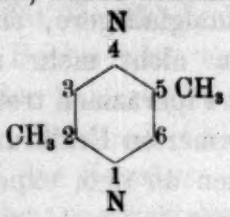


Pyrimidin

Pyridazin

so lässt sich eine Bezeichnungsweise der Homologen, der Substitutionsderivate überhaupt am einfachsten durchführen, sowohl für die Pyrazine, wie für die beiden isomeren Körperklassen der Pyrimidine und Pyridazine. Für erstere ist es ganz gleichgültig, mit welchem der beiden N-Atome man die Zählung beginnen will, in den beiden anderen Körperklassen soll das zweite N-Atom jenem mit 1 bezeichneten stets folgen im Sinne der fortlaufenden Nummerirung von links nach rechts an der nächsten Stelle, welche ihm durch seine Beziehungen

zum ersten Stickstoffatom zugewiesen wird, also bei den Pyrimidinen an dem mit 3, bei den Pyridazinen an dem mit 2 bezeichneten Ort. Wählt man die Bezeichnungen Pyrazine, Pyrimidine und Pyridazine, so genügen die den Substituenten beigefügten Zahlen, doch könnten die drei Körperklassen auch gemeinsam als Diazine bezeichnet werden unter Beifügung der beiden N-Atome mit einem Zahlenindex, welcher die Stellung dieser letzteren zu einander ausdrückt. Das Dimethylpyrazin (= Ketin) würde demnach zu bezeichnen sein als



2,5 (= 3,6)-Dimethylpyrazin oder allgemeiner als 2,5 (=3,6)-Dimethyldiazin ($N_1—N_4$). Ganz analoge Constitution wie diesem Dimethylpyrazin kommt auch allen andern, bis jetzt bekannten disubstituirten Pyrazinen (Ketinen) zu gemäss ihrer Entstehung aus Amidoketonen. Die aus Glycerin dargestellte Base $C_8H_{12}N_2$ erwies sich, wie vermuthet, als ein Aethylderivat dieses 2,5-Dimethylpyrazins, als 2,5-Dimethyl-3-Aethylpyrazin. Ausser diesen Reductionsprodukten der Nitrosoketone und den Basen aus Glycerin dürfen wohl auch als hierher gehörig betrachtet werden die Glycosine Tanret's[1]), ferner das Mannitin[2]), $C_6H_8N_2$, Siedep. 170°, gemäss seiner Entstehung aus Mannit und Salmiak und das gleiche nehme ich auch an für jene Basen, welche Schrötter[3]) aus den höher siedenden Fractionen des Fuselöles (der Runkelrübenmelasse) isolirt hat.

Was nun die Isomerieverhältnisse anlangt, so gestalten sich dieselben natürlich bei der völlig symmetrischen Anordnung der Atome beim Pyrazin am einfachsten unter den drei Klassen isomerer Diazine, einfacher auch als bei den Monazinen der Pyridinreihe. Möglich ist nur

1 Monoderivat (2=3=5=6),

3 Biderivate (2,3—2,5—2,6) bei gleichen, wie auch bei verschiedenen Substituenten,

[1]) Bull. soc. chim. 44, 103.
[2]) Scichilone u. Denaro, Gazz. chim. 12, 416; Ber. 16, Ref. 426—427.
[3]) Ber. 12, (1879) 1431.

1 Triderivat
1 Tetraderivat } bei gleichen Substituenten.

Auch die Anzahl der Isomeriefälle unter den Homologen bleibt weit zurück hinter jener bei den Pyridinbasen. Es giebt nur ein Methylpyrazin und es beschränkt sich die theoretische Möglichkeit der Isomeren bei den Basen $C_6H_8N_2$ auf die Zahl 4, bei den Basen $C_7H_{10}N_2$ auf die Zahl 6, bei $C_8H_{12}N_2$ sind 17 Isomeriefälle denkbar u. s. w.

Anders bei den Piperazinen. Hier ist die Anzahl der Isomeriefälle eine mannigfaltigere, eine solche, wie sie durch obige Structurformeln nicht mehr zum Ausdruck gebracht werden kann. Bei den Piperazinen treten Isomerien auf, welche nur noch als Stereoisomerien Erklärung finden können, worauf ich bei den Piperazinen an dem experimentellen Material zurückkommen werde.

Pyrazin, $C_4H_4N_2$.

Diese Stammsubstanz der Pyrazine und Piperazine wurde vor etwa fünf Jahren darzustellen versucht von L. Wolff[1] und zwar aus Acetalamin durch Behandeln mit Schwefelsäure, resp. wasserfreier Oxalsäure in der Voraussicht, dass 2 Mol. des Amins sich vereinigen würden unter Austritt von Alkohol und Wasserstoff analog dem Vorgange, wie er sich abspielt, wenn Ammoniak einwirkt in höherer Temperatur auf β-Brom-, resp. Hydroxylävulinsäure, wobei 2 Mol. der intermediär gebildeten Amidosäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Austritt von Wasser und Wasserstoff das vierfach methylirte Pyrazin liefern. Nach dem, was Wolff über diese seine Versuche mitgetheilt hat, ist es aber zum mindesten sehr zweifelhaft, ob auf diese Weise überhaupt Pyrazin erhalten wird. Die Substanz wenigstens, welche er aus Acetalamin beim Kochen mit Schwefelsäure erhielt, eine äusserst flüchtige, penetrant riechende Base, welche ein in schwefelgelben Nädelchen krystallisirendes Goldsalz lieferte, dieses Produkt war sicherlich nicht das gesuchte Pyrazin. Aber auch jener Körper, welcher beobachtet wurde beim Behandeln des Acetalamins mit entwässerter Oxalsäure, kann kaum Pyrazin gewesen sein, wenn es ein in Wasser „ziemlich“ leicht lösliches Oel war, welches

[1] Ber. 21, 1481.

ein bei ca. 200° schmelzendes Goldsalz lieferte, dessen Zusammensetzung der Formel $C_4H_4N_2(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$ entsprach; denn das Pyrazin fungirt in seinem Goldsalz als einsäurige Base gleich allen Pyrazinen.

Das Pyrazin wurde dargestellt aus seinem Hexahydroprodukt, dem Piperazin. Gleich den Piperidinbasen verliert auch das Piperazin bei der Destillation mit und über Zinkstaub Wasserstoff und zwar 6 Atome Wasserstoff, eine Reaction, wie sie zuerst von A. W. von Hofmann[1]) in seiner grundlegenden Arbeit über das Coniin Anwendung fand zur Darstellung des Conyrins. Beabsichtigt war allerdings das Gegentheil, eine Reduction der Schierlingsbase zu Octylamin. Ihr Chlorhydrat sollte mit Zinkstaub Chlorzink liefern und der auftretende Wasserstoff der Salzsäure eine weitere Hydrirung bewerkstelligen. Für den unerwarteten Verlauf der Reaction suchte und gab A. W. von Hofmann eine — wie er selbst zufügt — unzulängliche Erklärung. Sehen wir nun, wie nicht allein das Chlorhydrat, sondern auch das Piperazin selbst bei der Destillation über Zinkstaub, desgleichen durch Destillation mit Kalk Pyrazin zu bilden vermag, so ist die nächstliegende Erklärung wohl die, dass die ganze Reaction weniger auf dem Gehalt des Zinkstaubes an metallischem Zink beruht, als an Zinkoxyd, wie ja solches in jedem Handelsprodukt, oft zu grossem Procentsatz, enthalten ist.

Die Operation wird am besten in Verbrennungsröhren zur Ausführung gebracht in der Weise, dass man Piperazin selbst oder dessen Flüchtigkeit halber besser sein Chlorhydrat mit Kalk und Zinkstaub gemischt über Zinkstaub destillirt. Die günstigsten Ausbeuten werden erzielt beim Arbeiten mit kleinen Mengen, mit 5—10 Grm. Piperazin-Chlorhydrat etwa. Die Destillationsprodukte enthalten in geringer Menge ölige, nicht basische Antheile, welche sich an der Luft rasch roth färben und nach dem Ansäuern mittelst Aether leicht entfernt werden können. In der sauren Lösung verbleiben neben Ammoniak kleine Mengen einer coniinartig riechenden, in Wasser schwer löslichen, secundären Base, vielleicht eines Tetrahydroproduktes, welches als Nitrosamin leicht entfernt werden kann, sowie das

[1]) Ber. 17, 825.

Pyrazin, das vermöge seiner tertiären Natur durch salpetrige Säure keine Veränderung erleidet. Man erhält letzteres nun durch Destillation mit Alkali als einen mit Wasserdampf leicht und unzersetzt flüchtigen, mit Wasser in jedem Verhältniss in der Kälte wie in der Hitze mischbaren Körper mit dem charakteristischen, unverkennbaren Pyrazingeruch Die Ausbeute an tertiärer Base beträgt etwa 10%. Doch ist das Produkt keineswegs einheitlicher Natur, trotzdem als Ausgangsmaterial reinstes Piperazin zur Verwendung gelangte, wie es mir von der chemischen Fabrik auf Actien vormals Schering in dankenswerthester Weise zur Verfügung gestellt wurde. Offenbar sind dem Pyrazin auch Homologe beigemengt in Folge tiefer greifender Zersetzung; darauf deuten wenigstens die analytischen Resultate hin. Auch bei der Destillation trat dies zu Tage, da das tertiäre Produkt keinen constanten Siedepunkt zeigte, wenn auch das weitaus meiste überging zwischen 140°—145°. Nach mehrfacher fractionirter Destillation wurde der Siedepunkt des Pyrazins ermittelt bei ca. 138°—140° (corr.), doch soll derselbe nochmals mit mehr Material controlirt werden. Jedenfalls ist das Verhältniss zwischen dem Siedepunkt dieser Base und seinem Hexahydroprodukt, dem Piperazin, das umgekehrte wie zwischen Pyridin und Piperidin. Hier siedet das Hydroprodukt am höchsten, dort am niedrigsten.

Das Pyrazin stellt eine wasserklare, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, ohne jegliche Zersetzung siedende Flüssigkeit dar, die leicht flüchtig ist, namentlich auch mit Wasserdämpfen, und einen charakteristischen, nicht unangenehmen, wenn auch schwach narcotischen Geruch besitzt, der zwar dem Geruch der Pyridinbasen nicht ganz unähnlich, doch weit verschieden ist von dem so penetranten Geruch des Pyridins selbst. Gleich dem letzteren ist es leicht löslich in Wasser, Alkohol, sowie Aether, mit Wasser in der Kälte wie in der Hitze in jedem Verhältniss mischbar, dagegen schwerlöslich in Kalilauge. Durch Aetzkali kann das Pyrazin völlig aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden werden in Form eines farblosen Oeles. Seine wässrige Lösung reagirt kaum alkalisch; mit Salzsäure bildet die Base weisse Nebel. Ihr spec. Gew. ist grösser als das des Wassers, nämlich = 1,0317 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. In krystallisirten Zustand konnte das Pyrazin nicht

gebracht werden. Sein basischer Charakter ist schwächer ausgeprägt als bei den Homologen.

Das Chlorhydrat ist leicht disociirbar, das Pikrat schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in gelben Nadeln.

Wie alle Pyrazine ist auch das Pyrazin selbst ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit seines Quecksilbersalzes auch in salzsäurehaltigem Wasser. Mit Hülfe dieses Salzes kann die Base auch aus ihren verdünntesten wässrigen Lösungen isolirt werden. Beim Umkrystallisiren aus stark salzsaurer Lösung erhält man stark glänzende Krystalle, welche trotz der Gegenwart von Salzsäure nur aus der Base und Quecksilberchlorid bestehen, wie das gleiche auch bei den homologen Pyrazinen beobachtet wurde.

0,2720 Grm. gaben 0,1824 Grm. HgS, entspr. 0,1572 Grm. Hg.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_4N_2 . HgCl_2$:
Hg	57,79	57,01 %.

Das Goldsalz, $C_4H_4N_2 . HCl . AuCl_3$, krystallisirt wasserfrei und besonders schön aus salzsäurehaltigem Wasser und zwar in prächtigen, glänzenden, gelben Blättern, die bei 245° unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen, ohne irgend Zersetzung zu erleiden beliebig aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden können.

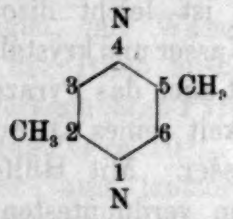
0,1710 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, hinterliessen 0,0800 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_4N_2 . HCl . AuCl_3$:
Au	46,78	46,88 %.

Durch Abspalten von Kohlensäure hoffe ich die Base auch aus den Pyrazincarbonsäuren zu erhalten.

Nachschrift. Während der Drucklegung dieser Abhandlung erschien eine Mittheilung von L. Wolff (Ber. 26, 721) über das Pyrazin, welches er aus der Dicarbonsäure erhielt, die offenbar identisch ist mit der von mir dargestellten. A priori darf man annehmen, auf diesem Wege direct zu einem reineren Produkte zu gelangen, als bei Destillation des Piperazins mit Zinkstaub. Wie ich oben schon angab, ist das auf letzterem Wege erhaltene Pyrazin nicht einheitlich, nicht völlig rein, zeigt mithin auch noch nicht den richtigen Siedepunkt. Trotzdem darf ich aus meinen Versuchen den Schluss ziehen, dass der Siedepunkt des reinen Pyrazins mit jenem des Pyridins nicht zusammenfällt, was auch an und für sich sehr unwahrscheinlich ist. Diese Angaben bedürfen demnach weiterer Aufklärung, desgleichen die verschiedenen Befunde am Goldsalz. Einstweilen vermag ich durchaus nicht einzusehen, warum eine directe Goldbestimmung unmöglich sei, warum und in welcher Form sich Gold verflüchtigen soll. Das muss wohl ein Irrthum sein, ebenso wie die Angaben Wolff's über Siede- und Schmelztemperaturen beim Tetramethylpiperazin, welche nicht im Einklang stehen mit meinen Beobachtungen, nämlich dass die Piperazine höher sieden, als die Pyrazine.

2,5-Dimethylpyrazin (= Dimethyldiazin),



Dieses Dimethylpyrazin wurde bereits früher als Dimethyldiazin[1]) kurz beschrieben. Bei der damaligen Darstellungsweise wurde es erhalten neben Pyridinbasen der β-Reihe, von denen es sich zwar mit Hülfe seines Quecksilbersalzes leicht trennen lässt, doch will es nur schwer gelingen, die letzten Spuren Pyridinbase zu entfernen, höchstens wieder mit Hülfe des Quecksilbersalzes. Aber auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen konnte stets nur ein Produkt erhalten werden vom Siedep. 153°—154° (corr.); so wurden aus 1268 Grm. dieses Quecksilbersalzes beim Zerlegen mit Kali 131 Grm. Dimethylpyrazin erhalten, die völlig zwischen 153°—154° (Quecksilbersäule ganz im Dampf) destillirten. Gleichwohl liegt der Siedepunkt etwas höher, bei 155° (corr.). Von diesem Siedepunkt wurde die Base erst erhalten, als es gelang, eine Methode zu finden, sie frei von jeder Spur einer Base der Pyridinreihe aus dem Glycerin darzustellen. Sie zeigte nun im Siedepunkt die vollkommene Uebereinstimmung mit dem in Folge seines Bildungsprocesses völlig einheitlichen Ketin (siehe dieses). Auch die Krystallisationsfähigkeit ist die nämliche.

Das Dimethylpyrazin stellt eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die völlig unzersetzt siedet und in ihren Eigenschaften vielfach Aehnlichkeiten aufweist mit den Pyridinbasen. Auch im Geruch ähnelt sie den höheren Homologen des Pyridins, doch ist ihr Geruch weit weniger penetrant, mehr an Nicotin erinnernd. Die Base löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, in der Kälte, wie auch in der Hitze. Bei Zusatz von Wasser zur reinen Base tritt zunächst starke Erwärmung ein, jedenfalls in Folge von Hydratbildung. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus alkalisch. Auch mit Alkohol,

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 156 u. Ber. 24, 4105.

sowie mit Aether ist das Dimethylpyrazin in allen Verhältnissen mischbar. Es ist hygroskopisch, zieht allmählich Wasser aus der Luft an. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Base leicht. Ihr spec. Gew. ist bei 0° grösser als das des Wassers und wurde gefunden = 1,0079 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

1. 0,1560 Grm. gaben 0,1090 Grm. H_2O u. 0,3822 Grm. CO_2.
2. 0,1197 Grm. gaben 25,8 Ccm. N bei 764,5 Mm. Druck u. 9,5°.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_8N_2$:
	1.	2.	
C	66,79	—	66,66 %
H	7,75	—	7,40 „
N	—	26,01	25,92 „.

Die Constitution dieser Base $C_6H_8N_2$ ist vollständig aufgeklärt durch ihre successive Oxydation zu der Säure $C_6H_6N_2O_2$, einer Methylpyrazincarbonsäure, sowie der Säure $C_6H_4N_2O_4$, einer Pyrazindicarbonsäure. Dadurch ist das Vorhandensein zweier Methylgruppen nachgewiesen. Durch den Nachweis ihrer Identität mit dem sog. Ketin, sowie ferner durch ihre Reduction zu einem dimethylirten Piperazin ist die Constitutionsfrage nach jeder Richtung hin als gelöst zu betrachten und zwar ganz in dem Sinne, wie dies seiner Zeit angenommen worden war.

Das Dimethylpyrazin erweist sich in seinen Salzen, desgleichen in seinem Verhalten gegen Jodmethyl als eine einsäurige und nicht gerade sehr starke Base; im Platinsalz allein von den untersuchten Salzen tritt es auch zweisäurig auf. Die einfachen Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallinisch. Schwerer löslich sind verschiedene Doppelsalze, namentlich das Quecksilbersalz, sowie ausserdem das Pikrat.

Das Chlorhydrat, $C_6H_8N_2 . HCl$, hinterbleibt beim Eindunsten einer salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbade krystallinisch als ein in Wasser sehr leicht löslicher Körper. Dieser Weg zu seiner Darstellung ist indes nicht sonderlich empfehlenswerth, da die Base, trotz der Gegenwart freier Salzsäure, mit den Wasserdämpfen sich zum Theil verflüchtigt. Am besten leitet man trockne, gasförmige Salzsäure in eine Lösung der wasserfreien Base in absolutem Alkohol. In Alkohol ist das Chlorhydrat schwer löslich, noch schwerer

in Aether. Auch mittelst trockner gasförmiger Salzsäure und der wasserfreien Base erhält man das Salz schön krystallisirt. Aus absolutem Alkohol scheidet es sich in feinen Krystallnadeln ab. Das trockne Salz wird an der Luft bald feucht und erleidet fortschreitende Dissociation unter Verflüchtigung seiner Bestandtheile. Seine wässrige Lösung zeigt saure Reaction. Auch auf dem Wasserbade sublimirt das trockne Salz sehr leicht vom unteren zum oberen Uhrglase. Ueber Chlorcalcium im Exsiccator kann gleichfalls ein stetig fortschreitender Gewichtsverlust constatirt werden, indem sich das Salz auch hier allmählich unter Dissociation verflüchtigt. Im Capillarrohr erhitzt, bleibt es bis ca. 160° farblos, färbt sich von da ab dunkler und sublimirt völlig, auch im zugeschmolzenen Röhrchen und dann in den kälteren, aus der Schwefelsäure hervorragenden Theil.

0,1094 Grm., im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1086 Grm. AgCl, entspr. 0,0268 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . HCl$:
Cl	24,49	24,51 %.

Das Nitrat, sowie das Sulfat sind in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisiren gut.

Platinsalze. Das Dimethylpyrazin bildet eine Reihe von Platinsalzen, in welchen die Base zumeist einsäurig auftritt, wie dies schon früher Erwähnung fand. Zweisäurig fungirt sie nur in dem Salz $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$, das in Wasser leicht löslich ist und namentlich aus stark salzsauren Lösungen sich abscheidet. Aus weniger sauren Lösungen erhält man ein gleichfalls sehr leicht lösliches Salz $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, das zum Unterschiede von jenem an der Luft unter Verlust seines Krystallwassers ziemlich rasch verwittert. Beide normalen Salze erleiden beim Kochen in wässriger Lösung Salzsäureverlust gleich den Platinsalzen der Pyridinbasen und noch leichter als diese und gehen über in die licht gefärbten schwer löslichen Salze $\left.\begin{matrix} C_6H_8N_2 . HCl \\ C_6H_8N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$ und $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$. Die Tendenz der Base, als einsäurige zu fungiren, tritt am klarsten zu Tage an der Bildung dieses letzten Salzes aus den beiden normalen Platinsalzen.

Das normale Platinsalz, $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4+3H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus concentrirten, salzsauren Lösungen ab in wohlausgebildeten, glänzenden, luftbeständigen, meist tafelförmigen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates. Das Salz verliert sein Krystallwasser nicht an der Luft, aber über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 100°—110°; das so entwässerte Salz nimmt beim Stehen an der Luft das abgegebene Wasser rasch und vollständig wieder auf. In Folge dieser hygroskopischen Eigenschaft wird der Platingehalt des entwässerten Salzes leicht etwas zu niedrig gefunden.

1. 0,7045 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° 0,0656 Grm.
2. 0,1426 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0488 Grm. Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4+3H_2O$:
H_2O	9,31	—	9,46 %
Pt	—	34,22	34,05 „

0,1795 Grm., bei 100°—110° getrocknet, hinterliessen 0,0663 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$:
Pt	36,93	37,60 %.

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes und seine Identificirung mit dem Salze gleicher Zusammensetzung aus dem sog. „Ketin" verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, der mir folgende Mittheilung darüber macht:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}5474 : 1 : 0{,}7632$

$\beta = 71° 26'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$ und $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach der Symmetrieebene b und als Randflächen treten auf das Orthopinakoïd a und das Klinodoma q. Bei manchen Individuen herrscht aber auch das Orthopinakoïd a vor und an solchen Präparaten wurde auch das Prisma m beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110)$	$= 34° 17'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 71° 46'$	—
$q : a = (011) : (100)$	$= 75° 3'$	—
$q : m = (011) : (110)$	$= 50° 46'$	$50° 59'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$= 70° 0'$	$70° 11'$.

Spaltbarkeit merklich nach dem Orthopinakoïd a.

in Aether. Auch mittelst trockner gasförmiger Salzsäure und der wasserfreien Base erhält man das Salz schön krystallisirt. Aus absolutem Alkohol scheidet es sich in feinen Krystallnadeln ab. Das trockne Salz wird an der Luft bald feucht und erleidet fortschreitende Dissociation unter Verflüchtigung seiner Bestandtheile. Seine wässrige Lösung zeigt saure Reaction. Auch auf dem Wasserbade sublimirt das trockne Salz sehr leicht vom unteren zum oberen Uhrglase. Ueber Chlorcalcium im Exsiccator kann gleichfalls ein stetig fortschreitender Gewichtsverlust constatirt werden, indem sich das Salz auch hier allmählich unter Dissociation verflüchtigt. Im Capillarrohr erhitzt, bleibt es bis ca. 160° farblos, färbt sich von da ab dunkler und sublimirt völlig, auch im zugeschmolzenen Röhrchen und dann in den kälteren, aus der Schwefelsäure hervorragenden Theil.

0,1094 Grm., im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1086 Grm. AgCl, entspr. 0,0268 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . HCl$:
Cl	24,49	24,51 %.

Das Nitrat, sowie das Sulfat sind in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisiren gut.

Platinsalze. Das Dimethylpyrazin bildet eine Reihe von Platinsalzen, in welchen die Base zumeist einsäurig auftritt, wie dies schon früher Erwähnung fand. Zweisäurig fungirt sie nur in dem Salz $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$, das in Wasser leicht löslich ist und namentlich aus stark salzsauren Lösungen sich abscheidet. Aus weniger sauren Lösungen erhält man ein gleichfalls sehr leicht lösliches Salz $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, das zum Unterschiede von jenem an der Luft unter Verlust seines Krystallwassers ziemlich rasch verwittert. Beide normalen Salze erleiden beim Kochen in wässriger Lösung Salzsäureverlust gleich den Platinsalzen der Pyridinbasen und noch leichter als diese und gehen über in die licht gefärbten schwer löslichen Salze $\left.\begin{matrix} C_6H_8N_2 . HCl \\ C_6H_8N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$ und $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$. Die Tendenz der Base, als einsäurige zu fungiren, tritt am klarsten zu Tage an der Bildung dieses letzten Salzes aus den beiden normalen Platinsalzen.

Das normale Platinsalz, $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4+3H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus concentrirten, salzsauren Lösungen ab in wohlausgebildeten, glänzenden, luftbeständigen, meist tafelförmigen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates. Das Salz verliert sein Krystallwasser nicht an der Luft, aber über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 100°—110°; das so entwässerte Salz nimmt beim Stehen an der Luft das abgegebene Wasser rasch und vollständig wieder auf. In Folge dieser hygroskopischen Eigenschaft wird der Platingehalt des entwässerten Salzes leicht etwas zu niedrig gefunden.

1. 0,7045 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° 0,0656 Grm.
2. 0,1426 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0488 Grm. Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4+3H_2O$:
H_2O	9,31	—	9,46 %
Pt	—	34,22	34,05 „

0,1795 Grm., bei 100°—110° getrocknet, hinterliessen 0,0663 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$:
Pt	36,93	37,60 %.

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes und seine Identificirung mit dem Salze gleicher Zusammensetzung aus dem sog. „Ketin“ verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, der mir folgende Mittheilung darüber macht:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}5474 : 1 : 0{,}7632$

$\beta = 71° 26'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$ und $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach der Symmetrieebene b und als Randflächen treten auf das Orthopinakoïd a und das Klinodoma q. Bei manchen Individuen herrscht aber auch das Orthopinakoïd a vor und an solchen Präparaten wurde auch das Prisma m beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110)$	$= 34° 17'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 71° 46'$	—
$q : a = (011) : (100)$	$= 75° 3'$	—
$q : m = (011) : (110)$	$= 50° 46'$	$50° 59'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$= 70° 0'$	$70° 11'$.

Spaltbarkeit merklich nach dem Orthopinakoïd a.

Das gleichfalls normale Platinsalz

$$(C_6H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$$

entsteht, wie bereits erwähnt, in schwächer saurer Lösung und ist gleich dem Vorigen in Wasser leicht löslich. Es scheidet sich ab in grossen Krystallen von stängligem Gefüge oder auch in gut ausgebildeten, lebhaft glänzenden Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates, die aber im Gegensatze zu den Krystallen des vorigen Salzes an der Luft gewöhnlich rasch verwittern. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kann dieses Salz übergeführt werden in das vorige Salz $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$.

0,5115 Grm. verloren über Schwefelsäure und bei 115° 0,0477 Grm., d. i. 9,32 %.

Das entwässerte Salz hinterliess 30,66 % Pt, war also noch nicht völlig wasserfrei; die Formel $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4$ verlangt 31,10 % Pt.

0,1668 Grm. lufttrocknes Salz hinterliessen 0,0464 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$:
Pt	27,81	27,88 %.

Das Salz $\left.\begin{matrix} C_6H_8N_2 . HCl \\ C_6H_8N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$ bildet sich schon bei schwachem Erwärmen der normalen Salze in wässriger Lösung oder scheidet sich auch ohne jede Erwärmung aus schwach salzsauren Lösungen neben dem vorigen Salz ab in kleinen, goldgelben, glänzenden Krystallblättchen, die leicht mechanisch sich trennen lassen von den compacten, rothen Krystallen des Salzes $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl + 4H_2O$. Sie sind in Wasser beträchtlich schwerer löslich und können daraus unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisirt werden. Aus der heissen wässrigen Lösung scheiden sich prächtige, tief goldgelbe Täfelchen ab; die Krystalle sind wasserfrei.

1. 0,1600 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, hinterliessen 0,0528 Grm. Pt.

2. 0,1581 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0523 Grm. Pt.

	Gefunden:		$\left.\begin{matrix} C_6H_8N_2 . HCl \\ C_6H_8N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$ verlangt:
	1.	2.	
Pt	33,00	33,08	33,03 %.

Das Platinosalz, $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$, kann erhalten werden aus jedem der drei vorigen, indem man dieselben in wässriger

Lösung kocht; es scheidet sich dann allmählich als schweres, auch in siedendem Wasser kaum lösliches Krystallpulver ab von lichtgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Die verschiedenen Arten von Platinsalzen lassen sich also schon leicht unterscheiden durch das Auge an ihren charakteristischen Färbungen.

0,1411 Grm., hinterliessen 0,0494 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$:
Pt	35,01	35,20 %

Das Goldsalz, $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, enthält ein Molekül Krystallwasser, nicht $^1/_2$ Mol., wie früher[1]) angenommen wurde, ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen ab in sehr schönen, mehrere Centimeter langen, glänzenden, rothgelben Nadeln oder Prismen von stängeligem Gefüge, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, aus salzsäurehaltigem Wasser beliebig umkrystallisirt werden können. Charakteristisch für das Salz erscheint es, dass dasselbe sein Krystallwasser über Schwefelsäure nicht abgiebt und dass es schon bei längerem Erhitzen im Dampftrockenschrank, obschon sein Schmelzpunkt bei 153° liegt, zum Theil Zersetzung erleidet, an einzelnen Stellen unter Schwärzung schmilzt, wahrscheinlich unter Verlust von Salzsäure. Das wasserfreie Salz schmilzt glatt und constant bei 153° und nimmt beim Stehen an der Luft nach und nach wieder Wasser auf.

1. 0,3982 Grm. verloren im Dampftrockenschrank 0,0172 Grm.
2. 0,1650 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0702 Grm. Au.
3. 0,1738 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0740 Grm. Au.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$:
H_2O	4,31	—	—	3,87 %
Au	—	42,54	42,57	42,24 „.

Neben diesem normalen Goldsalze erhält man manchmal eine Abscheidung lichtgelber, moosartiger Kryställchen, wenn nicht ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure vorhanden ist; durch Zugabe von Salzsäure können dieselben leicht umge-

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 157.

wandelt werden in obiges Salz. Diese Verbindung entspricht wohl der Zusammensetzung $C_6H_8N_2 . AuCl_3$, denn sie entsteht auch auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung der Base in Wasser, also ohne Gegenwart von Salzsäure; sie wurde nicht weiter untersucht.

Quecksilbersalze. In seinem Verhalten gegen Quecksilberchlorid tritt die schwach basische Natur des Dimethylpyrazins noch mehr zu Tage, als in den vorstehend beschriebenen Platin- und Goldsalzen. Es gelingt nicht, ein Salz zu erhalten von analoger Zusammensetzung, wie bei den Pyridinbasen. Stets bilden sich Doppelverbindungen von Base und Quecksilberchlorid, ohne dass Salzsäure sich daran betheiligt, auch wenn letztere in grossem Ueberschusse zugegen ist. Die Salze lösen sich nur leichter in salzsäurehaltigem als in reinem Wasser und scheiden sich aus diesen ihren salzsauren Lösungen schöner ab. Die Quecksilbersalze sind besonders geeignet, das Dimethylpyrazin zu isoliren, namentlich auch aus Gemengen zu trennen. In kaltem Wasser sind sie so schwer löslich, dass die geringsten Spuren von Base sich mittelst Quecksilberchlorid noch nachweisen lassen.

Das Salz $C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$ entsteht auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer wässrigen Lösung der Base. Aus irgend concentrirteren Lösungen scheidet es sich anscheinend amorph als weisser, dicker, in kaltem Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag ab. Aus ganz verdünnten Lösungen erhält man feine, lebhaft glänzende Nädelchen. Das Salz kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden und scheidet sich dann in langen, feinen Nadeln ab. Leichter als in reinem Wasser löst es sich bei Gegenwart von Salzsäure; aus der salzsauren Lösung erhält man mehrere Centimeter lange, farblose, derbe Prismen. Das gleiche Salz entsteht auch auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure. Das zu den Analysen verwendete Material ist nach beiden Methoden, in wässriger und in salzsaurer Lösung, gewonnen.

1. 0,5189 Grm., aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt, gaben 0,0563 Grm. H_2O und 0,2120 Grm. CO_2.

2. 0,5212 Grm. gaben 0,0551 Grm. H_2O und 0,2099 Grm. CO_2.

3. 0,4975 Grm., ohne Gegenwart von Salzsäure erhalten, aus Wasser umkrystallisirt, gaben 0,4346 Grm. AgCl, entsprechend 0,1072 Grm. Cl.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$:
C	11,13	10,98	—	11,08 %
H	1,20	1,17	—	1,23 „
Cl	—	—	21,54	21,79 „.

Das Salz $C_6H_8N_2 . 3HgCl_2$ entsteht beim Eintragen einer salzsauren Lösung der Base in eine heisse, 10 procent. Lösung von Quecksilberchlorid (10 Grm. $HgCl_2$ auf 1 Grm. Base). Seine krystallinische Abscheidung beginnt sofort in der noch siedend heissen Flüssigkeit; es scheidet sich das Salz fast quantitativ in feinen, prismatischen Nadeln ab. In stark salzsäurehaltigem Wasser löst es sich in der Hitze ziemlich leicht und krystallisirt beim Abkühlen in derben, prismatischen Nadeln.

1. 0,4328 Grm. gaben 0,0533 Grm. H_2O und 0,1267 Grm. CO_2.
2. 0,5009 Grm. gaben 0,3780 Grm. HgS, entspr. 0,3258 Grm. Hg.
3. 0,5738 Grm. gaben 0,4314 Grm. HgS, entspr. 0,3719 Grm. Hg.
4. 0,3724 Grm. gaben 0,3467 Grm. AgCl, entspr. 0,0856 Grm. Cl.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_6H_8N_2 . 3HgCl_2$:
C	7,97	—	—	—	7,82 %
H	1,36	—	—	—	0,86 „
Hg	—	65,05	64,81	—	65,18 „
Cl	—	—	—	22,98	23,07 „.

Ein Salz mit noch höherem Quecksilbergehalt bildet sich in glänzenden, rhomboëdrischen Krystallen beim Umkrystallisiren des vorstehenden Salzes aus verdünnter Salzsäure.

Mit Chlorzink entsteht weder in wässriger noch in salzsaurer Lösung ein schwer lösliches Doppelsalz. — Mit Silbernitrat erhält man in der wässrigen Lösung der Base eine in glänzenden Kryställchen sich abscheidende Verbindung, die beim Erhitzen in Lösung geht und ohne Veränderung zu erleiden sich umkrystallisiren lässt.

Das Pikrat, $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht dagegen in heissem Wasser. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich ab in glänzenden, blättrigen Krystallen, wenn die Lösungen ziemlich verdünnt sind, in derben Prismen aus concentrirteren Lösungen. Auch in Alkohol löst es sich beim Erwärmen leicht und krystallisirt beim Abkühlen in gelben, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 157°. In trockenem Zustande auf dem Wasserbade erhitzt,

verliert es allmählich Base und es hinterbleibt schliesslich bei langem Erhitzen nur Pikrinsäure.

0,1346 Grm. gaben 0,0446 Grm. H_2O und 0,2130 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$:
C	43,16	42,73 %
H	4,64	3,26 „ .

Aus ganz verdünnten Lösungen scheidet sich auch ein Pikrat mit Krystallwasser ab in glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen, die leicht verwittern.

Verhalten gegen Jodalkyle. Das Dimethylpyrazin vereinigt sich nur mit einem Molekül eines Jodalkyls zu einem Ammoniumsalze.

Das Dimethylpyrazin-Jodmethylat, $C_6H_8N_2 . CH_3J$, erhält man aus der Base und Jodmethyl am besten durch Zusammenbringen der Agentien in wasserfreiem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur. Rasch beginnt die krystallinische Abscheidung aus ihrer Mischung und nach 1—2 Tagen ist das Ganze zu einer harten, gelblichen Krystallmasse erstarrt. Auch bei Jodmethyl im Ueberschuss und in höherer Temperatur, bei längerem Erhitzen auf 100°, wird ein anderes Reactionsprodukt nicht erhalten. Eine vollständige Verbindung von Base und Jodmethyl wird kaum erzielt; stets tritt beim Abdunsten des überschüssigen Jodmethyls auch der Geruch nach Base auf. Das Jodmethylat löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in derben, gelblichen Nadeln oder Prismen, welche bei 230° schmelzen unter lebhafter Zersetzung. In Benzol löst es sich nur äusserst schwer; aus der alkoholischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Benzol allmählich farblose Kryställchen ab.

0,2322 Grm. gaben 0,2171 Grm. AgJ, entspr. 0,1173 Grm. J.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . CH_3J$:
J	50,51	50,80 %.

Das Perjodid scheidet sich zunächst als Oel ab, wandelt sich aber bald um in feine, rothbraune Nadeln. — Das Jodcadmiumdoppelsalz bildet farblose, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

Das Dimethylpyrazin-Chlormethylat,

$C_6H_8N_2 . CH_3Cl$,

entsteht aus dem Jodmethylat beim Schütteln in wässriger Lösung mit frisch bereitetem Chlorsilber. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung als blättrige, sehr hygroskopische Krystallmasse. Um es in eine zur Analyse geeignetere Form zu bringen, wurde es übergeführt in

das Platinsalz, $(C_6H_8N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$, welches sich aus seiner heissen Lösung beim Abkühlen in wasserfreien, gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen abscheidet.

0,1872 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0558 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_8N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$:
Pt	29,80	29,76 %.

Auch das Goldsalz, sowie das Quecksilbersalz sind schwer lösliche, schön krystallisirende Verbindungen.

Die freie Ammoniumbase konnte bis jetzt aus dem Jodid mittelst Silberoxyd noch nicht erhalten werden wegen ihrer ungemeinen Zersetzlichkeit. Sobald das Silberoxyd zur wässrigen Lösung des Jodides gebracht wird, tritt tiefrothe Färbung ein und nach wenigen Minuten sind die Gefässwände vollständig mit einem Silberspiegel überkleidet. Beim Destilliren mit Alkali erhält man ein höchst widerlich riechendes, in Wasser lösliches, basisches Oel, ähnlich demjenigen, welches sich bildet aus dem Jodid beim Destilliren mit festem Aetzkali.

Dimethylpyrazin-Jodäthylat. Mit Jodäthyl verbindet sich das Dimethylpyrazin nur höchst unvollständig; auch beim Erhitzen wird kein günstigeres Resultat erzielt. Das Jodäthylat scheidet sich zwar krystallinisch ab aus dem wasserfreien Gemisch der Base und des Haloïdesters, doch der grösste Theil der Agentien betheiligt sich nicht bei der Reaction. Dieses Additionsprodukt ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich erst beim Verdunsten des Lösungsmittels in grossen Krystallen ab.

Verhalten gegen Brom. Gegen Brom verhält sich das Dimethylpyrazin ganz ähnlich einer Pyridinbase. Die wasserfreie Base verbindet sich mit trockenem Brom unter lebhafter Erwärmung zu einem festen, krystallinischen, in Aether leicht löslichen Produkt. In höherer Temperatur, bei 170°, wird dieses Additionsprodukt vollständig zerstört, es verkohlt unter Bildung von Ammoniak und Bromwasserstoff. In der

wässrigen Lösung der Base entsteht selbst bei sehr starker Verdünnung auf Zusatz von Bromwasser ein Niederschlag, der sich zu gelblichen, krystallinischen Flocken zusammenballt. Dieses Produkt ist höchst unbeständig. Schon beim Erhitzen der wässrigen Lösung erleidet es Dissociation in Brom und Base, welche beide entweichen; die in Lösung verbliebenen Antheile vereinigen sich beim Abkühlen wieder und das Additionsprodukt scheidet sich dann ab in langen, zarten, verzweigten Nadeln, welche indess schon an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung erleiden, in ihre flüchtigen Componenten zerfallen.

Ketin (= Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2$).

(Gemeinschaftlich mit Wilhelm Arens.)

Diese Base wurde dargestellt aus dem Isonitrosoaceton nach dem Verfahren, wie es von Treadwell und Steiger[1]) zuerst ausgeführt wurde und zwar zu dem Zwecke einer vergleichenden Untersuchung, welche ergab, dass die Eigenschaften dieses sogenannten Ketins doch ganz andere sind, als die seiner Zeit von genannten Herren angegebenen.

Als Ausgangsmaterial diente Acetessigester. Bei dessen Ueberführung in Isonitrosoaceton nach der von Wleugel angegebenen Methode wurden ca. 35% der theoretisch möglichen Menge von Nitrosoprodukt erhalten, aus 1 Kilo des Esters etwa $^1/_4$ Kilo Nitrosoaceton. Weit ungünstiger aber gestalteten sich die Resultate bei der Reduction dieses letzteren, bei seiner Ueberführung in das Ketin, obgleich dieselbe mit allen Vorsichtsmassregeln und stets nur mit kleinen Mengen von je 10 Grm. zur Ausführung gelangte. Von den verschiedenen Reductionsmitteln, welche versucht wurden, erwiesen sich Zinn und Salzsäure, sowie Zinkstaub und Essigsäure als die besten, und diese so ziemlich gleichwerthig. Nach Beendigung des Reductionsprocesses setzt man die Base mittelst Alkali in Freiheit und destillirt sie direct, vortheilhaft aus einem Kupferkolben, ab, wobei sie leicht und ohne irgend Zersetzung zu erleiden mit den Wasserdämpfen übergeht. Bei Anwendung von Zinn ist die umständliche und zeitraubende

[1]) Ber. 15, (1882), 1059.

Entfernung des Metalls mittelst Schwefelwasserstoff eine durchaus überflüssige Operation; sie liefert keine günstigeren Ausbeuten und kann daher füglich umgangen werden. Das einmal gebildete Ketin zeigt nicht im mindesten die ihm zugeschriebene Zersetzlichkeit. Aus dem wässrigen Destillate kann die Base mit Alkali in völlig farblosem Zustande abgeschieden werden, doch isolirt man sie aus den stark verdünnten Lösungen, wie sie bei den Destillationen der Reductionsprodukte erhalten werden, am vortheilhaftesten mittelst Quecksilberchlorid. Ihr Quecksilbersalz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und scheidet sich selbst noch aus äusserst verdünnten Lösungen ziemlich quantitativ ab. Nach diesem Verfahren liessen sich aus 250 Grm. Isonitrosoaceton 15 Grm. reinstes, wasserfreies Ketin gewinnen.

Während nun Treadwell und Steiger dieses Ketin beschreiben als eine bei der Destillation sich grösstentheils zersetzende Flüssigkeit von ungefährem Siedepunkte 170°—180°, erwies sich die Base als ein Produkt, welches ohne jede Spur von Zersetzung als eine absolut farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit völlig constant bei 155° destillirte (Quecksilbersäule ganz im Dampf; 760 Mm. Barometerstand). Auch bei wiederholter Destillation tritt nicht im mindesten irgend Zersetzung ein. Angesichts dieses Siedepunktes und da die Base in ihrem sehr charakteristischen, mild narcotischen Geruche mit dem Dimethylpyrazin aus Glycerin die vollkommenste Uebereinstimmung zeigte, so war die Annahme ihrer Identität sehr nahe gelegt, zum mindesten jedenfalls ihre Zugehörigkeit zu ein und derselben Körperklasse. Diese Identität wurde denn auch ausser allen Zweifel gerückt durch die vergleichende Untersuchung ihrer beiderseitigen Derivate.

Das Ketin bildet in reinstem Zustande eine farblose, mit Wasser in jedem Verhältniss in der Kälte wie in der Hitze mischbare, in wässriger Lösung alkalisch reagirende Substanz, welche auch in verdünnter Kalilauge löslich ist, in concentrirter Lauge dagegen unlöslich erscheint, sich als farbloses Oel auf der Oberfläche abscheidet. Mittelst festem Kali in Stangenform lässt es sich leicht und vollständig entwässern. Alkohol sowie Aether lösen das Ketin gleichfalls leicht resp. mischen sich damit in allen Verhältnissen. Das specifische

Gewicht wurde gefunden = 0,9896 bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°. Auch zeigt die Base die an ihren höheren Homologen beobachtete grosse Krystallisationsfähigkeit, doch erst in niederer Temperatur. Bei raschem Abkühlen erhält man kochsalzähnliche oder rhomboëdrische Krystalle, bei langsamer Temperaturerniedrigung grosse, prachtvolle, glasglänzende Tafeln oder Prismen. Diese Krystallbildung beginnt, sobald die Temperatur unter + 15° sinkt, bei etwa 14,5°; bei + 14° ist die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Krystalle schmelzen rasch wieder, verflüssigen sich wieder oberhalb + 15°.

0,1563 Grm. gaben 0,1088 Grm. H_2O und 0,3845 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2$:
C	67,05	66,66 %
H	7,70	7,40 „.

In seinen Salzen, soweit dieselben untersucht wurden, desgleichen in seinem Verhalten zu Jodalkylen tritt das Ketin trotz seiner zwei Stickstoffatome als einsäurige Base auf; eine Ausnahme hiervon konnte einzig und allein beim Platinsalz constatirt werden, in welchem sie sowohl einsäurig wie auch zweisäurig aufzutreten vermag. Mit Salzsäure bildet sie gleich Ammoniak starke Nebel.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol und in concentrirter Salzsäure. In trockenem Zustande ist es höchst flüchtig, sublimirt schon bei Wasserbadtemperatur. — Das Bromhydrat ist in seinen Eigenschaften dem Chlorhydrate höchst ähnlich.

Platinsalze. Ueber das Platinsalz des Ketins finden sich bereits Angaben von Treadwell und Steiger, doch beruhen diese Angaben offenbar auf einer Verwechslung. Nach ihnen soll das Platinsalz goldgelbe Blättchen bilden, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich sein sollen und die Zusammensetzung $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4$ besitzen, erwiesen durch eine Platinbestimmung, sowie eine Elementaranalyse. Das ist unmöglich. Entweder das von Treadwell und Steiger beschriebene Salz besass trotz der analytischen Daten nicht diese Zusammensetzung und wenn doch, so völlig andere als die ihm zugesprochenen Eigenschaften,

[1]) Ber. 15, 1059.

wie aus dem Folgenden hervorgeht. Auch der aus der Zusammensetzung dieses Platinsalzes gezogene Schluss, das Ketin sei eine zweisäurige Base, ist nicht gerechtfertigt; das Platinsalz ist gerade das einzige unter allen untersuchten Salzen, in welchem das Ketin auch und ausnahmsweise als zweisäurige Base zu fungiren vermag, während es sonst stets einsäurig auftritt.

Das Platinsalz $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Ketins in Salzsäure beim Eindunsten über Schwefelsäure ab in grossen, schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates, die in Wasser leicht löslich sind und beim Liegen an der Luft mehr oder minder rasch verwittern unter Verlust ihres Krystallwassers. Einen Schmelzpunkt besitzen diese Krystalle nicht; von 200° ab färben sie sich allmählich dunkel und dunkler und verkohlen allmählich.

0,7340 Grm. verloren beim Liegen an der Luft in 2 Tagen 0,0313 Grm., d. i. 4,23 %, in 8 Tagen über Schwefelsäure noch 0,0424 Grm., zusammen 0,0737 Grm., d. i. 10,01 % und durch Trocknen bei 115° noch weitere 0,0040 Grm., insgesammt also 0,0777 Grm., d. i. 10,58 % Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$:
H_2O	10,58	10,33 %.

1. 0,1505 Grm. entwässertes Salz hinterliessen 0,0473 Grm. Pt.
2. 0,1493 Grm. entwässertes Salz hinterliessen 0,0470 Grm. Pt.

	Gefunden:		Berechnet für $(C_6H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4$:
	1.	2.	
Pt	31,42	31,48	31,10 %.

Aus den Mutterlaugen dieses Platinsalzes schied sich beim weiteren Eindunsten über Schwefelsäure das also noch leichter lösliche

Platinsalz $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$ ab in glänzenden, tafelförmigen Krystallen, in der Farbe durchaus nicht verschieden von dem vorigen Salze, im Gegensatze zu jenem aber an der Luft nicht verwitternd. Danach entsteht das Salz der ersteren Zusammensetzung in schwach salzsauren, das letztere hingegen in stärker salzsauren Lösungen. Das entwässerte Salz nimmt beim Liegen an der Luft sein Krystallwasser schon nach einigen wenigen Stunden völlig wieder auf

1. 0,5405 Grm. verloren über Schwefelsäure und bei 115° zusammen 0,0501 Grm.

2. 0,7142 Grm., in gleicher Weise behandelt, verloren 0,0683 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$:
H_2O	9,27	9,56	9,46 %.

0,2680 Grm. entwässertes Salz hinterliessen 0,1010 Grm. metallisches Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4$:
Pt	37,68	37,60 %.

Durch eine vergleichende krystallographische Untersuchung wurde dieses Salz von Herrn Dr. A. Fock-Berlin als identisch befunden mit dem Dimethylpyrazin-Platinsalze gleicher Zusammensetzung (siehe dieses.)

Das Platinsalz $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$, in dem also die Base einsäurig auftritt, wird erhalten durch Kochen jedes der beiden vorhergehend beschriebenen Salze in verdünnter, wässriger Lösung. Es scheidet sich als lichtgelbes, schweres, auch in siedendem Wasser so gut wie unlösliches Krystallpulver ab; zugleich färbt sich die Flüssigkeit immer lichter.

0,1480 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0522 Grm. Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$:
Pt	35,27	35,20 %.

Das Goldsalz, $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, ist in heissem Wasser leicht löslich, schwerer in kaltem und scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung beim Abkühlen in langen, derben, glänzenden, prismatischen Nadeln ab von rothgelber Farbe. Beim Trocknen verlieren dieselben 1 Mol. Krystallwasser und zeigen dabei die gleiche Eigenthümlichkeit, wie sie beim Goldsalze des Dimethylpyrazins erwähnt wurde, nämlich ihr Krystallwasser nicht so leicht abzugeben, bei längerem Erhitzen aber schon im Dampftrockenschranke zum Theil Zersetzung zu erleiden, wahrscheinlich unter Verlust von Salzsäure. Schmelzpunkt 153°.

0,4280 Grm. verloren bei 5stündigem Trocknen im Dampftrockenschrank 0,0186 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$:
H_2O	4,34	3,87 %.

0,1222 Grm. entwässertes Salz hinterliessen 0,0533 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3$:
Au	43,61	43,90 %.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$, wurde erhalten aus der Base in wässriger Lösung auf Zusatz von Queksilberchlorid als ein weisser Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich erscheint. In viel heissem Wasser löst sich das Salz und krystallisirt beim Abkühlen in feinen Nadeln aus.

0,5657 Grm. gaben 0,0703 Grm. H_2O und 0,2332 Grm. CO_2.
0,4346 Grm. lieferten 0,3134 Grm. HgS, entspr. 0,2701 Grm. Hg.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$:
C	11,24	11,08 %
H	1,38	1,23 „
Hg	62,16	61,57 „.

Ganz das nämliche Salz entsteht auch bei Gegenwart von Salzsäure, also auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base, doch scheidet sich so die Verbindung schöner ab in Folge ihrer grösseren Löslichkeit bei Gegenwart von Salzsäure und zwar in glänzenden, feinen Nädelchen oder Blättchen. Schöner krystallisirt das Salz beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser; aus der heissen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in derben, prismatischen Nadeln ab von 2—3 Cm. Länge.

0,4690 Grm. gaben 0,0697 Grm. H_2O und 0,1892 Grm. CO_2.
0,3212 Grm. gaben 0,2308 Grm. HgS, entspr. 0,1989 Grm. Hg.
0,4648 Grm. gaben 0,4042 Grm. AgCl, entspr. 0,0997 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$:
C	11,00	11,08 %
H	1,64	1,23 „
Hg	61,95	61,57 „
Cl	21,46	21,79 „.

Das Pikrat, $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in langen, gelben, glänzenden Nadeln und Prismen. Beim langsamen Ausscheiden aus verdünnteren Lösungen erhält man mehr blättrige Krystalle. Auch in Alkohol löst sich das Pikrat beim Erwärmen leicht auf. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 157°—158°.

0,1679 Grm. lieferten 0,0558 Grm. H_2O und 0,2645 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$:
C	42,95	42,73 %
H	3,69	3,26 „ .

Ketinjodmethylat, $C_6H_8N_2 . CH_3J$. Gegen Jodmethyl verhält sich das Ketin genau ebenso wie das Dimethylpyrazin aus Glycerin. Setzt man Jodmethyl zu der wasserfreien Base, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten und nach wenigen Augenblicken beginnt unter Trübung die Abscheidung feiner Kryställchen. Man überlässt nun am besten die Mischung sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur; nach 1—2 Tagen ist sie vollständig zu einer harten, gelblichen Krystallmasse erstarrt. Das Jodmethylat löst sich sehr leicht in Wasser, weit schwerer in absolutem Alkohol. Aus der heissen Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich beim Abkühlen in schönen, derben Prismen ab von schwach gelber Farbe. Es schmilzt unter Zersetzung bei 230°.

Das Jodcadmiumsalz des Ketinjodmethylates scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in kleinen, compakten, glänzenden Krystallen ab, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind, leichter in Alkohol. Sie schmelzen ohne Zersetzung bei 148°—149°.

Das Ketinchlormethylat, $C_6H_8N_2 . CH_3Cl$, wurde erhalten durch Digeriren des Jodmethylates in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es ist in Wasser ungemein leicht löslich. Dampft man seine wässrige Lösung bis zur Syrupdicke ein, so erstarrt der ganze Rückstand zu einer blättrig-krystallinischen Masse, die äusserst hygroskopisch ist, an der Luft sehr rasch zerfliesst. Da es eine Reihe sehr schön krystallisirender Salze liefert, so wurde es in dieser Form analysirt.

Das Platinsalz, $(C_6H_8N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt wasserfrei in schönen, prismatischen, säulenförmigen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates. Es löst sich leicht in Wasser und verliert bei 100° nichts an Gewicht.

0,1948 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0580 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_8N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$:
Pt	29,77	29,77 %.

Auch die krystallographische Untersuchung dieses Salzes hat Dr. A. Fock-Berlin ausgeführt; er macht darüber folgende Mittheilung:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}8909 : 1 : 1{,}4801.$

$\beta = 84^\circ\ 2'.$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}\,o\,P$, $0 = \{\bar{1}11\} + P$ und $p = \{111\} - P$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrie-Axe und bis zu 2 Mm. dick und 4 Mm. lang. Von den Endflächen sind in der Regel nur diejenigen der hinteren Hemipyramide 0 vorhanden, während diejenigen der vorderen Pyramide nur selten und untergeordnet erscheinen. Die beiden vorherrschenden Querflächen (a) und (c) sind untereinander meist von gleicher Grösse, geben aber nicht so gute Spiegelbilder wie die Endflächen. Die Krystalle sind stets nur an einem Ende ausgebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$= 84^\circ\ 2'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 61^\circ\ 7'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (11\bar{1})$	$= 78^\circ\ 34'$	—
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$= 69^\circ\ 2'$	$69^\circ\ 5'$
$p : c = (111) : (001)$	$= 56^\circ\ 54'$	$57^\circ\ 0'$
$p : a = (111) : (100)$	$= 63^\circ\ 19'$	$63^\circ\ 29'$
$p : p = (111) : (\bar{1}1\bar{1})$	$= 84^\circ\ 28'$	$84^\circ\ 18'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrie-Ebene.

Durch die Basis c und das Orthopinakoïd a tritt so eine optische Axe aus und zwar scheinbar ca. 6°, resp. ca. 30° geneigt gegen die zugehörigen Normalen.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_8N_2 . CH_3Cl + 5HgCl_2$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in glänzenden Nadeln ab, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen.

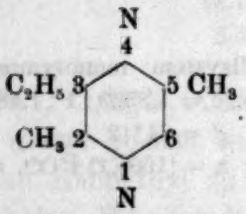
0,4807 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3692 Grm. HgS, entspr. 0,3191 Grm. Hg.

0,4111 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4271 Grm. AgCl, entspr. 0,1055 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . CH_3Cl + 5HgCl_2$:
Hg	66,38	66,12 %
Cl	25,66	25,74 „ .

Das Pikrat ist gleichfalls schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in büschelförmig gruppirten, glänzenden Nadeln.

2,5-Dimethyl-3-Aethylpyrazin,



(Gemeinschaftlich mit M. Wagner.)

Das Dimethyläthylpyrazin bildet das zweite der 17 möglichen Isomeren von der allgemeinen Formel $C_8H_{12}N_2$, von welchen ausser ihm selbst bis jetzt nur das Tetramethylpyrazin[1]) bekannt ist, und wird erhalten gleichzeitig mit und neben seinem niederen Homologen, dem Dimethylpyrazin, dessen Aethylderivat es vorstellt und von dem es sich unterscheidet durch einen um mehr als 20° höheren Siedepunkt. Diese Siedepunktsdifferenz ermöglicht leicht eine Trennung durch fractionirte Destillation. Gleich jenem bildet es eine in Wasser in jedem Verhältniss lösliche, mit Wasser mischbare, für sich oder mit Wasserdampf, namentlich aus alkalischer Lösung, leicht flüchtige Flüssigkeit, welche mittelst Aetzkali vollständig aus ihrer wässrigen Lösung abgeschieden und über festem Aetzkali in Stangenform leicht wasserfrei gewonnen werden kann. Es destillirt vollkommen unzersetzt als eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 178°—179° (corr). Sein specifisches Gewicht wurde gefunden = 0,9852 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Alkohol sowie Aether lösen die Base in jedem Verhältniss. In ihrem Geruch gleicht sie sehr dem niederen Homologen, wie auch dem Pyrazin selbst. Sie ist hygroskopisch, zieht Wasser an aus der Luft, und auf Zusatz von Wasser zu der wasserfreien Base tritt lebhafte Erwärmung ein, also Hydratbildung. In heissem Wasser scheint das Dimethyläthylpyrazin nicht mehr in jedem Verhältniss löslich zu sein. In festem, krystallisirtem Zustande konnte dasselbe bis jetzt noch nicht erhalten werden, auch bei —15° noch nicht, obgleich seine Krystallisationsfähigkeit mir sehr wahrscheinlich erscheint. Durch minimale Spuren beigemengter

[1]) Gutknecht, Ber. 1879, 2291; Gutknecht u. Treadwell, Ber. 1881, 1469; Wolff, Ber. 1887, 425.

Pyridinbasen dürfte dieselbe vielleicht aufgehoben werden, wie das gleiche ja auch beobachtet wurde früher beim Dimethylpyrazin.

0,1444 Grm. lieferten 0,1140 Grm. H_2O und 0,3714 Grm. CO_2.
0,1172 Grm. lieferten 20 Ccm. N bei 773,5 Mm. Druck und 7°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$:
C	70,83	70,58 %
H	8,82	8,82 „
N	21,11	20,58 „.

Auch die Dampfdichte bestätigt diese analytischen Resultate, die Formel $C_8H_{12}N_2$. Die Constitution der Base erwies sich als eine solche, wie sie bereits früher[1]) vermuthungsweise angenommen wurde. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat konnte eine Säure $C_7H_8N_2O_2$ erhalten werden, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd übergeführt wurde in eine Base $C_6H_8N_2$, deren Identität mit dem 2,5-Dimethylpyrazin auf chemischem, wie auf krystallographischem Wege bewiesen ist. Auch eine vollständige Oxydation zur Tricarbonsäure des Pyrazins gelang, doch ist diese letztere noch nicht im Zustande völligster Reinheit bis jetzt gewonnen. Durch diese Ergebnisse der Oxydation ist jedenfalls die Constitution der Base $C_8H_{12}N_2$ vollkommen aufgeklärt, sie ist ein äthylirtes 2,5-Dimethylpyrazin, für welches bei der symmetrischen Structur des Pyrazins nur eine Möglichkeit existirt, diejenige, welche durch die oben angeführte Constitutionsformel zum Ausdruck gebracht wird.

In den Salzen, desgleichen im Verhalten gegen Jodmethyl erweist sich auch dieses Pyrazin als eine einsäurige Base; eine Ausnahme macht auch hier nur das Platinsalz. Die einfachen Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser ungemein leicht lösliche krystallinische Körper, einige Doppelsalze dagegen, namentlich das Quecksilbersalz, sowie ferner das Pikrat, sind schwer löslich in Wasser.

Das Platinsalz, $C_8H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus seiner ganz concentrirten wässrigen Lösung allmählich in kleinen, gut ausgebildeten, glänzenden Prismen, die auch in Alkohol ziemlich leicht sich lösen. An der Luft behalten die Krystalle ihren

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 160.

Glanz, verlieren kein Krystallwasser, geben dasselbe aber leicht ab bei 100°—110°.

1. 0,6183 Grm. verloren bei 100°—110° 0,0430 Grm.
2. 0,2090 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0700 Grm. metallisches Platin.

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$:
	1.	2.	
H_2O	6,95	—	6,19 %
Pt	—	33,49	33,45 „

0,1497 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0535 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$:
Pt	35,73	35,67 %.

Dieses normale Platinsalz ist insofern ziemlich unbeständig, als es schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in wässriger Lösung leicht Zersetzung erleidet unter Abgabe von Salzsäure. Krystallisirt man es nämlich aus Wasser unter Erwärmen um, so scheidet sich neben den rothen Krystallen obigen Salzes noch ein lichtgelbes Produkt ab, wenn auch nur in untergeordneter Menge. Dieses Produkt stellt das Salz $C_8H_{12}N_2 . HCl . PtCl_4$ vor, welches in Wasser, auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Man erhält es leicht in grösserer Menge durch ein- bis zweistündiges Kochen des normalen Salzes in wässriger Lösung. Beim Abkühlen desselben scheidet es sich in wasserfreien, lichtgelben, feinen Nädelchen ab.

0,1621 Grm. hinterliessen 0,0613 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . HCl . PtCl_4$:
Pt	37,81	38,22 %.

In diesem Salze spielt also im Gegensatze zu obigem normalen Salze das Dimethyläthylpyrazin die Rolle einer einsäurigen Base; die Bildung eines normalen Salzes,

$$(C_8H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4,$$

wie beim Dimethylpyrazin, konnte hier nicht beobachtet werden. Auch beim Uebergange in das Platinosalz bleibt die Base zweisäurig.

Dieses Platinosalz, $C_8H_{12}N_2 . HCl . PtCl_4$, wird gebildet bei längerem, mehrtägigem Kochen des normalen Salzes in verdünnter, wässriger Lösung, ist in Wasser, auch in siedendem Wasser, nur äusserst wenig löslich und scheidet sich daher

während des Siedens allmählich als ein ganz licht gefärbtes, schwefelgelbes Krystallpulver aus.

0,1279 Grm. hinterliessen 0,0522 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . PtCl_4$:
Pt	41,36	41,17 %

Das Goldsalz scheidet sich ölig ab, erstarrt aber rasch zu glänzenden Krystallblättchen und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser ungemein schwer löslich und scheidet sich aus seiner heissen, salzsauren Lösung in compakten, glänzenden Krystallen ab von rhomboëdrischem oder würfelförmigem Habitus, die unscharf bei etwa 180° schmelzen. Analysirt wurde diese Verbindung nicht, doch kann auf ihre Zusammensetzung geschlossen werden durch die aus demselben erhaltenen Basenmengen. So lieferten $1^1/_2$ Kilo dieses Salzes 90 Grm. wasserfreies Dimethyläthylpyrazin. Sein Quecksilbersalz enthält also mindestens 6 Mol. Quecksilberchlorid auf ein Molekül der Base, entspricht also wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 . 6HgCl_2$.

Mit Silbernitrat bildet dieses Pyrazin keine schwer lösliche Verbindung, ebensowenig mit Chlorzink.

Das Pikrat, $C_8H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, dagegen ist gleich den meisten pikrinsauren Pyrazinen in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Abkühlen ziemlich rasch und vollständig wieder aus in langen, glänzenden, gelben Nadeln, die bei 142° ohne jede Zersetzung schmelzen. Aus Alkohol krystallisirt es in derben, glänzenden Prismen.

0,1210 Grm. gaben 0,0455 Grm. H_2O und 0,2026 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$:
C	45,65	46,02 %
H	4,17	4,11 „ .

Das Jodmethylat, $C_8H_{12}N_2 . CH_3J$, wird erhalten aus der wasserfreien Base und Jodmethyl. Nach wenigen Augenblicken tritt in einer Mischung dieser Agentien Trübung ein und beginnt das Jodmethylat sich krystallinisch abzuscheiden; nach 1—2 Tagen ist alles zu einer harten, blassgelben, krystallinischen Masse erstarrt, doch verschwindet auch bei grossem

Ueberschuss und langem Stehen niemals ganz der Geruch nach der Base und bleibt also die Vereinigung der Agentien eine unvollständige. Gleich allen Ammoniumjodiden löst sich dieses Jodmethylat ungemein leicht in Wasser, dagegen ziemlich schwer in kaltem, absolutem Alkohol. In der Hitze darin gelöst, scheidet es sich daher beim Abkühlen wieder ab in Form von glänzenden, blassgelben Nadeln oder Blättern.

0,1804 Grm. gaben 0,1510 Grm. AgJ, entspr. 0,0816 Grm. J.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . CH_3J$:
J	45,23	45,69 %.

Im Capillarröhrchen rasch erhitzt, schmilzt dieses Jodmethylat bei 236°—237° unter lebhafter Zersetzung. Hält man aber die Temperatur einige Zeit auf 228°—230°, so verflüchtigt sich das Additionsprodukt vollständig, fast ohne jeden Rückstand, unter Dissociation in seine Bestandtheile. Dieser glatte Zerfall konnte leicht nachgewiesen werden durch Ueberführung der entweichenden Base in ihr bei 142° schmelzendes Pikrat.

Pyrazincarbonsäuren.

Die Carbonsäuren des Pyrazins können erhalten werden in derselben Weise wie jene des Pyridins oder jene des Benzols, das heisst also durch Oxydation der Homologen. Die Alkylgruppen, die sogenannten Seitenketten, unterliegen hierbei hier wie dort der vollständigen Oxydation zum Carboxyl. Demgemäss erhält man aus den monoalkylirten Basen die Monocarbonsäure, bei mehrfach alkylirten Pyrazinen Polycarbonsäuren. Doch kann die Oxydation auch beschränkt bleiben auf einen Theil dieser Seitenketten, können homologe Pyrazincarbonsäuren gebildet werden und zwar scheint auch hier die alte Erfahrung sich zu bestätigen, dass die wasserstoffärmsten Alkyle dem Eingriff des Sauerstoffs zuerst anheimfallen, am letzten und schwierigsten die Methylgruppen. Im Uebrigen verläuft die Oxydation bei weitem nicht so günstig, als bei den Basen der Pyridinreihe, was die Ausbeute an Säuren anlangt. Der sechsgliedrige Pyrazinkern mit seinen beiden Stickstoffatomen unterliegt bei weitem leichter der Oxydation als das widerstandsfähige Pyridinmolekül. Ein grosser Theil, ja

der grösste Theil der oxydirten Pyrazine unterliegt daher der Zerstörung, der Oxydation bis zur Essigsäure, zur Oxalsäure und Kohlensäure. Als Oxydationsmittel empfiehlt sich am meisten das Kaliumpermanganat, etwa in 2procentiger wässriger Lösung. In der Kälte ist seine Einwirkung eine sehr allmähliche; es vergehen Wochen bis die Oxydationen beendet sind. Bei Wasserbadtemperatur dagegen können dieselben in 1—2 Tagen zu Ende geführt werden. Die Resultate sind weder quantitativ noch qualitativ wesentlich verschieden; die Oxydation in der Wärme verdient also den Vorzug, schon um deswillen, weil sie schneller zum Ziele führt. Chromsäure oder chromsaures Kali wirken in der Kälte nur höchst träge ein, in der Wärme aber energischer als Permanganat, so dass rasch die Entwicklung von Kohlensäure wahrzunehmen ist, sowie auch der Geruch nach Essigsäure.

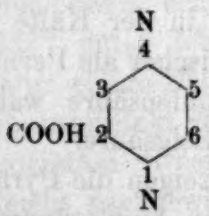
In ihrem Charakter zeigen die Pyrazincarbonsäuren wenig Aehnlichkeit mehr mit den Amidosäuren, wie solche den Pyridincarbonsäuren noch bis zu den Tricarbonsäuren eigen ist, jene Doppelnatur nämlich, saure und basische Eigenschaften zugleich in sich zu vereinigen. Selbst die Monocarbonsäure des Pyrazins ist nur Säure, mit conc. Salzsäure abgedampft hinterbleibt sie mit unverändertem Schmelzpunkt. Ihre Homologen dagegen vermögen noch, wenn auch nur schwache basische Eigenschaften zu bethätigen, doch scheint die Existenz ihrer Verbindungen mit Mineralsäuren geknüpft zu sein an die Gegenwart freier Säuren.

Den Pyrazincarbonsäuren gemeinsam erscheint die lockere Bindung des Carboxyls. Gleich den α-Carbonsäuren des Pyridins können das Carboxyl oder die Carboxyle leicht und quantitativ abgespalten werden und zwar am glättesten durch Erhitzen mit Eisessig unter Druck. Bei der symmetrischen Structur des Pyrazins sind ja auch alle Carboxylgruppen einem Stickstoffatome benachbart, wie in der α-Carbonsäure des Pyridins, der Picolinsäure, und so ist ihnen denn auch allen jene Eigenschaft dieser α-Pyridincarbonsäuren eigenthümlich, mit Eisenvitriol gelbe, rothe bis blauviolette Färbungen zu geben.

Die Anzahl der möglichen Isomerien ist in Folge der symmetrischen Structur des Pyrazins eine weit beschränktere,

als beim Pyridin. Es giebt nur je eine Monocarbonsäure, Tricarbonsäure und Tetracarbonsäure, sowie drei Dicarbonsäuren, ausserdem natürlich eine unbegrenzte Zahl von homologen Säuren, aus denen die Basen sich leicht durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten lassen. Zur Isolirung der Pyrazincarbonsäuren erweisen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit die Silbersalze und die Kupfersalze in erster Linie als sehr geeignet.

Pyrazinmonocarbonsäure,



Die Pyrazinmonocarbonsäure, $C_4H_3N_2.COOH + 1^1/_2H_2O$, wurde erhalten bei der Oxydation des Dimethyläthylpyrazins, offenbar aus der zuerst gebildeten Pyrazintricarbonsäure, ein Beweis, wie leicht sich die Abspaltung von Kohlensäure vollzieht.

Die Pyrazinmonocarbonsäure ist leicht löslich in heissem, schwer dagegen in kaltem Wasser. Aus ihrer heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich ab in feinen, verzweigten, kuglig gruppirten Nadeln, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Weit leichter als in Wasser löst sich die Säure in Alkohol; auch Aether löst sie ziemlich leicht. In Benzol löst sie sich beim Erhitzen und scheidet sich beim Erkalten rasch wieder ab; das gleiche Verhalten zeigt sie gegen Chloroform. In ihrem ganzen Aussehen gleicht sie sehr der Nicotinsäure, doch erscheint ihre Löslichkeit in kaltem Wasser geringer. Vorsichtig erhitzt kann sie ohne sonderliche Verkohlung sublimirt werden. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 177° glatt unter Rothfärbung und lebhafter Gasentwicklung; ein kleiner Theil sublimirt unzersetzt. Mit Eisenvitriol entsteht eine schön violettrothe Färbung. Ihr Krystallwasser verliert diese Säure nicht über Schwefelsäure im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen auf 100°—110° und auch hierbei nur schwer und allmählich; die letzten Antheile scheinen auch bei 110° nicht

völlig abgegeben zu werden. Die entwässerte Säure nimmt das Krystallwasser beim Stehen an der Luft ziemlich rasch wieder auf.

1. 0,3483 Grm. verloren bei 105° in 3 Stunden 0,0593 Grm.
2. 0,2715 Grm. verloren bei 110° in 2 Stunden 0,0465 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_4H_3N_2 . COOH + 1\frac{1}{2} H_2O$:
H_2O	17,02	17,12	17,88 %.

0,1164 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,0404 Grm. H_2O und 0,2026 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_3N_2 . COOH$:
C	48,16	48,38 %
H	3,83	3,22 „ .

Die Pyrazinmonocarbonsäure besitzt kaum mehr basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure ist sie nicht leichter löslich als in Wasser, und beim Abdampfen mit conc. Salzsäure hinterbleibt die reine Säure mit unverändertem Schmelzpunkte. In stark salzsaurer Lösung indess erhält man mit Platinchlorid ein in feinen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, leicht löslich in Wasser, wie auch in Alkohol.

Ungleich stärker ausgeprägt ist ihre Säurenatur; die Pyrazinmonocarbonsäure ist eine kräftige Säure, welche einige sehr charakteristische und schön krystallisirende Salze liefert.

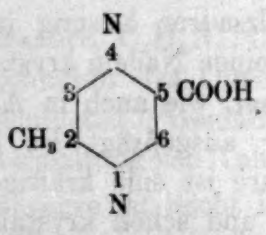
Das Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich, äusserst schwer dagegen in Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es in feinen, farblosen Nadeln. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht gefällt, dagegen entsteht eine dunkel kirschrothe Färbung mit Stich ins Violette.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, weit schwerer das Kalksalz, welches sich aus seiner wässrigen Lösung in prachtvoll ausgebildeten, lebhaft glänzenden Krystallen abscheidet. Nächst ihm krystallisiren namentlich noch schön das Zinnsalz, sowie das Bleisalz. Das Zinnsalz scheidet sich aus einer Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von Zinnchlorür rasch ab in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln und Prismen. Das Bleisalz ist besonders schwer löslich in Wasser; selbst aus sehr verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes scheidet es sich auf Zusatz von essigsaurem Blei ab in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten

Nadeln, die auch in kochendem Wasser schwer löslich sind. Das Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag, der auch in kochendem Wasser kaum löslich erscheint. Das Kupfersalz scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zu einer Lösung des Ammoniaksalzes als blaugrüner, amorpher Niederschlag ab. Kobalt- und Nickelsalz sind amorphe in Wasser unlösliche Niederschläge von schmutzig gelber resp. weisslichgrüner Färbung. Das Quecksilberoxydsalz ist in Wasser leicht löslich, das Quecksilberoxydulsalz bildet einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher allmählich krystallinische Structur annimmt.

Von dieser Pyrazinmonocarbonsäure wurden noch zwei homologe Säuren erhalten, eine monomethylirte und eine dimethylirte Pyrazinmonocarbonsäure.

2-Methylpyrazin-5-monocarbonsäure,



Diese Methylpyrazincarbonsäure, $C_4H_2N_2\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$, entsteht aus dem 2,5-Dimethylpyrazin, wenn nur die zur Oxydation einer Methylgruppe nöthige Menge Permanganat zur Einwirkung gelangt. Ein kleiner Theil der Base bleibt dabei unverändert, ein anderer wird zur Dicarbonsäure und weiter oxydirt. Am günstigsten gestaltet sich die Ausbeute an Monocarbonsäure, wenn man den Process bei Wasserbadtemperatur verlaufen lässt. Das Filtrat vom Braunstein wird eingedampft, mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Das ausgewaschene Silbersalz ist in siedendem Wasser zum grössten Theil löslich; dieses lösliche Salz ist das Silbersalz dieser Monocarbonsäure, welches also durch Auskochen des Gesammtniederschlages sofort rein erhalten wird. Durch Zerlegen mittelst Schwefelwasserstoff wird aus dem Salze leicht die freie Säure in reinem Zustande gewonnen.

Die Methylpyrazincarbonsäure ist in heissem Wasser leicht

löslich, ziemlich schwer löslich in kaltem. Aus ihrer wässrigen Lösung krystallisirt sie in prächtig glänzenden, wasserklaren Blättern, beim langsamen Abscheiden auch in wohlausgebildeten prismatischen Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 200° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie löst sich auch leicht in Alkohol, schwer dagegen in Aether. Aus heissem Benzol krystallisirt sie ebenfalls sehr schön beim Abkühlen in feinen, glänzenden Nadeln. Ausgezeichnet ist diese Pyrazincarbonsäure durch die Leichtigkeit, mit der sie sublimirt, ohne irgend Spuren von Zersetzung zu erleiden. Schon auf dem Wasserbade sublimirt sie sehr leicht. Rasch sublimirt, besteht das Sublimat aus wollig verfilzten, feinen Nädelchen, langsam sublimirt erhält man prächtige, lange, glänzende Nadeln. Durch Eisenvitriol wird die Säure gelb gefärbt.

0,1237 Grm. gaben 0,2375 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:
C	52,30	52,17 %
H	4,60	4,35 „ .

Die krystallographische Untersuchung der Säure verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,75127 : 1 : 1,1490.

Beobachtete Formen: a = {100} $\infty\breve{P}\infty$, c = {001} o P, m = {110} ∞ P und q = {011} $\breve{P}\infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikal-Axe und bis 2½ Mm. lang und 1 Mm. dick. Von den Flächen der Prismenzone herrscht das Prisma vor, während das Makropinakoïd mehr zurücktritt oder auch wohl gänzlich fehlt. Die Endflächen zeigen dagegen unter einander gleiche Ausdehnung. Möglich ist es; dass die Substanz hemimorph, resp. hemiëdrisch krystallisirt; die vorliegenden Individuen waren nur an einem Ende ausgebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= 73° 50′	—
$c : q = (001) : (011)$	= 48° 58′	—
$m : q = (110) : (011)$	= 63° 14′	63° 3½′.

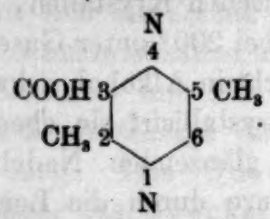
Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c.

Die Methylpyrazincarbonsäure spaltet leicht Kohlensäure ab und geht über in das Methylpyrazin, über welches in einer nachfolgenden Abhandlung Mittheilung gemacht werden soll.

Ihre Salze sind in Wasser zumeist leicht löslich. Am charakteristischsten erscheint das Silbersalz, welches sich leicht in siedendem Wasser löst und beim Abkühlen dieser Lösung in farblosen, feinen Nadeln auskrystallisirt.

2,5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure,

$$C_4HN_2\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\end{cases} + H_2O,$$



Diese Säure entsteht als das erste Produkt der Oxydation von Dimethyläthylpyrazin, $C_8H_{12}N_2$, und zwar als das einzige Produkt, wenn man eine zur Oxydation der Aethylgruppe berechnete Menge von übermangansaurem Kali (in 2 procent. Lösung) zur Anwendung bringt. Wie gewöhnlich sehen wir also auch hier die wasserstoffärmste Alkylgruppe der Einwirkung des Sauerstoffs am zugänglichsten. Der Oxydationsprozess vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur, zweckmässig wird er nach einigen Tagen durch mässiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt; man erzielt so eine Ausbeute von 20%—25%. Zur Isolirung der Säure bedarf es nicht erst ihrer Abscheidung in Form eines Salzes, sie erfolgt vielmehr am besten so, dass man das mit Schwefelsäure oder Salpetersäure genau neutralisirte Filtrat vom Braunstein auf ein möglichst kleines Volumen eindampft und nun mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss versetzt. Je nach der Concentration scheidet sich dann die Säure nach ein- oder mehrtägigem Stehen ziemlich vollständig ab und zwar in reinem, nahezu farblosem Zustande. Durch Umkrystallisiren, event. unter Zuhilfenahme von Thierkohle, erhält man sie sofort völlig rein und farblos.

Die Dimethylpyrazincarbonsäure löst sich sehr leicht in heissem, mässig schwer in kaltem Wasser, jedenfalls weit leichter als die Monocarbonsäure selbst. Aus ihrer heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Abkühlen in centimeterlangen, lebhaft glänzenden, prismatischen Nadeln ab, die oft rosettenförmig gruppirt erscheinen; beim rascheren Ausscheiden aus concentrirteren Lösungen erhält man mehr dünne, flache, büschelförmig gruppirte Nadeln. Die Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure im

Exsiccator verliert, ebenso beim Erhitzen auf 100°, wenn letzteres auch weniger empfehlenswerth ist bei der Flüchtigkeit der Substanz, die schon auf dem Wasserbade sublimirt, sogar schon aus ihrer wässrigen Lösung sich verflüchtigt beim Eindampfen und am oberen Schalenrande sich dann absetzt in sternförmig gruppirten Nädelchen. Das über Schwefelsäure oder in höherer Temperatur abgegebene Wasser wird beim Stehen an der Luft rasch wieder ergänzt. Weit leichter noch als in Wasser löst sich die Säure in Alkohol; auch Aether, Chloroform und Benzol lösen sie mehr oder minder leicht.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 117° zu einem farblosen Oel, ohne irgend Zersetzung zu erleiden, wenigstens erstarrt die geschmolzene Säure beim Abkühlen wieder krystallinisch und zeigt dann den ursprünglichen Schmelzpunkt. Trocken erhitzt kann die Säure leicht und ohne Zersetzung sublimirt werden. Durch Eisenvitriol wird sie gelb gefärbt.

1. 0,3328 Grm. verloren bei 95°—100° in 1 Stunde 0,0394 Grm., d. i. 11,83 % (ein Theil war dabei zum oberen Uhrglase sublimirt).

2. 0,6524 Grm. verloren über Schwefelsäure in 2 Tagen 0,0693 Grm., d. i. 10,62 %, in 4 Tagen 0,0703 Grm., d. i. 10,77 Grm., ein Verlust, der nach zweitägigem Stehen an der Luft wieder völlig ergänzt war.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_4HN_2\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\end{cases}+H_2O$:
H_2O	11,83	10,77	10,58 %.

0,1204 Grm., bei 95°—100° getrocknet, gaben 0,0624 Grm. H_2O und 0,2454 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4HN_2\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\end{cases}$:
C	55,56	55,26 %
H	5,73	5,26 „.

Die Dimethylpyrazincarbonsäure besitzt gleich der Monocarbonsäure selbst nur ganz schwach basische Eigenschaften, doch sind dieselben anscheinend immerhin noch stärker ausgeprägt, als bei jener; denn beim Abdampfen mit conc. Salzsäure verbleibt ein Rückstand, welcher neben der freien Säure doch auch zum Theil ihre Salzsäureverbindung zu enthalten scheint. Mit Platinchlorid entsteht ein krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Platinsalz, dessen Existenzfähigkeit aber an die Gegenwart freier Salzsäure gebunden erscheint. Näher untersucht wurde die Verbindung nicht.

Dagegen sind ihre sauren Eigenschaften stark ausgeprägt; die Säure bildet eine Reihe meist leicht löslicher Salze, welche fast sämmtlich sehr schön krystallisiren, am ausgezeichnetsten das Kobaltsalz, das Kupfersalz und das Silbersalz.

Das Ammoniaksalz bildet farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind; auch in absolutem Alkohol löst es sich beim Erwärmen, wenn auch weit schwerer als in Wasser. Das Kalksalz und das Baryumsalz krystallisiren beide sehr schön, sind indess leicht löslich in Wasser. Auch das Zinnsalz, sowie das Bleisalz lösen sich leicht in Wasser. Mit Eisensulfat entsteht in der Lösung des Ammonsalzes kein Niederschlag, dagegen eine gelbe Färbung. Das Quecksilbersalz scheidet sich aus der Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Quecksilberchlorid allmählich ab in feinen, kuglig gruppirten Nädelchen, die in Wasser leicht sich lösen.

Verhältnissmässig schwer löslich erscheinen die Salze von Nickel und Kobalt. Das Nickelsalz scheidet sich ab in fast farblosen, prismatischen Nadeln, das Kobaltsalz in prachtvoll ausgebildeten, gelben, prismatischen Krystallen.

Das Kupfersalz, $(C_7H_7N_2O_2)_2Cu + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem Wasser, ähnlich dem Kupfersalz der Picolinsäure, mit dem es auch in seinem schönen Aeusseren viel Aehnlichkeit hat. Aus seiner heissen, wässrigen, stark blauen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in prächtigen, glänzenden, 4—6seitigen, tafelförmigen Krystallen ab von blauer Farbe mit einem Stich ins Grüne. Es verliert sein Krystallwasser in höherer Temperatur, nimmt es aber an der Luft rasch wieder auf.

0,4483 Grm., lufttrocken, verloren bei 130°—140° 0,0738 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_7N_2O_2)_2Cu+4H_2O$:
H_2O	16,46	16,45 %.

0,1552 Grm., bei 140° getrocknet, gaben, im Platinschiffchen verbrannt, 0,0569 Grm. H_2O und 0,2575 Grm. CO_2, sowie 0,0352 Grm. CuO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_7N_2O_2)_2Cu$:
C	45,24	45,96 %
H	4,05	3,88 „
Cu	18,08	17,37 „.

Das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, auch in der Hitze, und fällt aus concentrirten Lösungen des Ammoniak-

salzes als amorpher, beim Erwärmen rasch in glänzende Nadeln sich umwandelnder Niederschlag. Aus verdünnten heissen Lösungen scheidet es sich in lebhaft glänzenden Prismen ab. Das trockene Salz explodirt heftig beim Erhitzen und ging die auf trockenem Wege ausgeführte Silberbestimmung auf solche Weise verloren.

Zur Aufklärung der Constitution der Base $C_8H_{12}N_2$ war es von Belang, die Constitution dieses ihres Oxydationsproduktes zu ermitteln. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Abspalten von Carboxyl zu einer Base $C_6H_8N_2$ zu gelangen, die möglicher Weise identisch sein konnte mit dem 2,5-Dimethylpyrazin. Und das ist in der That auch der Fall; diese Vermuthung wurde durch das Experiment vollkommen bestätigt. Es gelingt leicht und — wie durch den Versuch nachgewiesen wurde — quantitativ die Dimethylpyrazincarbonsäure überzuführen in eine Base $C_6H_8N_2$, welche in jeder Hinsicht als vollkommen identisch befunden wurde mit dem 2,5-Dimethylpyrazin.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd geschieht durch Erhitzen der Säure mit der 10—20fachen Menge Eisessig im geschlossenen Rohr auf 180°—200°; schon bei 150° scheint sogar die Reaction eine vollkommene zu sein. Aus dem Röhreninhalt gewinnt man die Base direct durch Destillation mit Alkali und erhält so einen in Wasser leicht löslichen basischen Körper mit dem charakteristischen Pyrazingeruch. Diese Base wurde übergeführt in eine Reihe von Salzen, die sich alle als identisch erwiesen mit jenen des 2,5-Dimethylpyrazins.

Das Quecksilbersalz fiel selbst aus den verdünntesten wässrigen Lösungen, die kaum mehr den Geruch der Base wahrnehmen liessen, sofort oder beim Stehen in feinen Nädelchen aus.

Das Pikrat krystallisirte in derben, glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkte 157°.

Das Goldsalz, $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, krystallisirte ganz in den charakteristischen, glänzenden, rothgelben Prismen von stängeligem Gefüge und mit all' den Eigenschaften, wie sie beim Goldsalz des 2,5-Dimethylpyrazins beschrieben wurden. Das wasserfreie Salz schmolz bei 153°. Ueber Schwefelsäure wurde das Krystallwasser nicht abgegeben, dagegen beim Er-

hitzen im Dampftrockenschrank, wobei ebenfalls jene beim Dimethylpyrazingoldsalz schon erwähnte leichte Zersetzlichkeit beobachtet wurde, die offenbar auf der lockeren Bindung von Base und Salzsäure beruht.

0,3162 Grm. verloren in 4 Stunden im Dampftrockenschrank 0,0132 Grm. Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$:
H_2O	4,17	3,87 %.

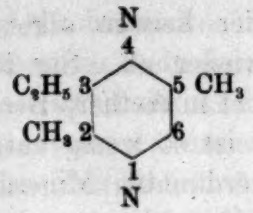
Das Platinsalz, $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$, wurde aus stark salzsaurer Lösung erhalten in glänzenden, tafelförmigen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromats. Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes verdanke ich gleichfalls Herrn Dr. A. Fock-Berlin; diese Untersuchung ergab die völlige Identität mit dem Platinsalze gleicher Zusammensetzung aus 2,5-Dimethylpyrazin.

Die Krystalle zeigten auch sonst alle die Eigenschaften, welche bei dem Salze jener Base beobachtet wurden. Beim Liegen an der Luft machen sich keinerlei Verwitterungserscheinungen bemerkbar, bei 100°—110° wird alles Krystallwasser abgegeben und an der Luft rasch und vollkommen wieder aufgenommen schon nach wenigen Stunden.

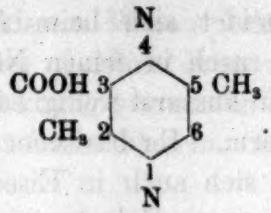
0,2836 Grm., lufttrocken, verloren bei 110°—115° 0,0278 Grm., welche beim Liegen an der Luft in 4 Stunden wieder aufgenommen wurden, und hinterliessen 0,0972 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$:
H_2O	9,80	9,46 %
Pt	34,27	34,05 „ .

Damit ist für die Base $C_6H_8N_2$, wie sie durch Abspalten von Kohlendioxyd aus der Säure $C_7H_8N_2O_2$ erhalten und in vorstehenden Salzen untersucht wurde, vollkommen erwiesen ihre Identität mit dem 2,5-Dimethylpyrazin und somit auch die Constitution der Säure selbst. Vom 2,5-Dimethylpyrazin kann sich nur eine Monocarbonsäure ableiten und diese letztere aus einer Base $C_8H_{12}N_2$ nur entstanden sein, indem eine Aethylgruppe zu Carboxyl oxydirt wurde. Der Base $C_8H_{12}N_2$, sowie ihrem Oxydationsprodukte kommt also eine Constitution zu, wie sie zum Ausdruck gebracht wird durch die Formeln:

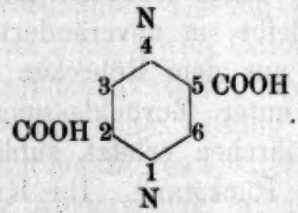


und



Das wird ferner erwiesen durch die Bildung der Pyrazintricarbonsäure aus der Base $C_8H_{12}N_2$, die freilich nicht im Zustande völliger Reinheit bis jetzt dargestellt werden konnte. Sie beträgt nur einen kleinen Procentsatz der Oxydationsprodukte der Base $C_8H_{12}N_2$, geht zumeist unter Abspaltung von Kohlensäure über in die Monocarbonsäure des Pyrazins.

Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, (= Diazindicarbonsäure.[1])



Diese Dicarbonsäure des Pyrazins,

$$C_4H_2N_2(COOH)_2 + 2H_2O,$$

wurde erhalten bei der Oxydation von 2,5-Dimethylpyrazin mittelst Kaliumpermanganat. Auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure können als Oxydationsmittel Anwendung finden, doch sind die Resultate weit weniger befriedigend.

Die Säure kann aus dem neutralisirten und eingedampften Filtrat vom Braunstein direct abgeschieden werden vermittelst verdünnter Salpetersäure, da sie in Wasser ungemein schwer löslich ist und hierin Aehnlichkeit zeigt mit jenen Dicarbonsäuren des Pyridins und des Benzols, welche gleichfalls die Carboxylgruppen in Parastellung zu einander enthalten, also der Isocinchomeronsäure und der Terephtalsäure. Auch in heissem Wasser löst sie sich nur sehr wenig und scheidet sich aus der so entstehenden verdünnten wässrigen Lösung in kleinen, wohl ausgebildeten, stark glänzenden Kryställchen ab, welche als schräg abgeschnittene Prismen erscheinen. Auch in Alkohol löst sie sich selbst beim Kochen nur sehr wenig

[1]) Ber. 24, 4108.

und scheidet sich beim Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung rasch in feinen Nädelchen wieder ab. Sie löst sich auch nur äusserst wenig oder gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Ihr basischer Charakter ist so wenig ausgeprägt, dass sie sich auch in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren, selbst in conc. Salzsäure nicht mehr löst, als etwa in reinem Wasser. Am schönsten erhält man sie auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer siedend heissen Lösung ihres Ammoniaksalzes. Bei irgend concentrirteren Lösungen scheidet sie sich dann sofort ab als krystallinisches Pulver, aus verdünnteren Lösungen erhält man sie auf diese Weise in langen, feinen Nadeln mit lebhaftem Glanze. Sie enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bei 255°—256° unter lebhafter Zersetzung, im offenen Röhrchen dagegen bleibt sie unverändert bis gegen 270° und beginnt dann rasch aus dem Röhrchen zu sublimiren, ohne zu schmelzen und unter Zurücklassung von wenig Kohle. Trocken im Probirröhrchen erhitzt, sublimirt sie gleich Salmiak ohne jeglichen Rückstand. Ihr Krystallwasser verliert sie über Schwefelsäure oder in höherer Temperatur, nimmt es indess an der Luft wieder auf, die ersten Antheile rasch, die letzten sehr träge, erst in mehreren Wochen.

1. 0,3800 Grm., lufttrocken, verloren in 6 Tagen über Schwefelsäure 0,0662 Grm.

2. 0,5102 Grm., lufttrocken, verloren in 6 Tagen über Schwefelsäure 0,0896 Grm., bei noch weiterem Erhitzen auf 105°—110° zusammen 0,0905 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_4H_2N_2(COOH)_2+2H_2O$:
H_2O	17,42	17,73	17,64 %.

0,1216 Grm., wasserfrei, gaben 0,0314 Grm. H_2O u. 0,1928 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOH)_2$:
C	43,17	42,85 %
H	2,80	2,38 „ .

Die Constitution dieser Säure ergiebt sich aus derjenigen des Dimethylpyrazins, resp. aus dessen Identität mit Ketin.

Gleich der Säure selbst sind auch so ziemlich alle ihre Salze in Wasser sehr schwer löslich; ausgenommen sind die Salze der Alkalien, sowie das Ammonsalz.

Das Ammoniaksalz ist in heissem Wasser, leicht löslich, mässig in kaltem. Aus seiner heissen conc. Lösung scheidet es sich beim Abkühlen ab in kuglig gruppirten Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in langen, feinen Nadeln. In Alkohol ist das Salz fast unlöslich.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser mässig löslich und krystallisirt in kuglig gruppirten Nadeln.

Ausgezeichnet durch ihre ungemeine Schwerlöslichkeit, sowie ihre Krystallisationsfähigkeit sind die Salze der alkalischen Erden.

Das Baryumsalz, $C_4H_2N_2(COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt besonders schön und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, auch nur äusserst wenig löslich in siedendem Wasser. Aus einer heissen, sehr verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes scheidet es sich ab bei Zusatz von Chlorbaryum in äusserst dünnen, lebhaft glänzenden Blättern, welche fast die ganze Flüssigkeit erfüllen. Eine conc. Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Chlorbaryum gefällt; es entsteht ein dicker, weisser, anscheinend amorpher Niederschlag, welcher sich beim sofortigen Abfiltriren auf dem Filter rasch umwandelt in glänzende Blättchen. Das Salz verliert kaum etwas an Gewicht bei 110°, dagegen 2 Mol. Wasser beim Erhitzen auf 160°—180°, doch auch in dieser Temperatur noch sehr träge.

1. 0,3200 Grm. verloren in 8 Stunden bei 160° 0,0332 Grm.
2. 0,1793 Grm. verloren bei 180° 0,0180 Grm.
3. 0,2134 Grm. verloren bei 200°—210° 0,0222 Grm.
4. 0,2134 Grm. hinterliessen 0,1234 Grm. $BaCO_3$.

	Gefunden:				Berechnet für $C_4H_2N_2\begin{cases}COO\\COO\end{cases}>Ba+2H_2O$:
	1.	2.	3.	4	
H_2O	10,37	10,03	10,40	—	10,61 %
Ba	—	—	—	40,20	40,41 „.

Das Kalksalz scheidet sich aus einer verdünnten heissen Lösung des Ammoniaksalzes bei Zusatz von Chlorcalcium rasch aus in flachen, glänzenden Nadeln, die beiderseits eigenthümlich schwalbenschwanzartig zugespitzt erscheinen (Zwillinge?). Beim Kochen mit Wasser geht es nur spurenweise in Lösung. Es behält bei 110° seinen Glanz, verwittert aber bei 140° bis 150°, enthält also gleich dem Baryumsalz Krystallwasser.

Das Strontiumsalz zeigt die gleiche Schwerlöslichkeit und scheidet sich aus einer verdünnten heissen Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz eines löslichen Strontiumsalzes ab in glänzenden, gut ausgebildeten Prismen.

In der Lösung des Ammonsalzes entsteht ausserdem

mit Kobalt ein gelblicher, mit Nickel ein weissgrüner, amorpher Niederschlag,

mit Kupferacetat ein blaugrünes, in Wasser unlösliches, amorphes Kupfersalz,

mit Eisenchlorid ein amorpher, fast weisser Niederschlag,

mit Eisenvitriol eine blauviolette Färbung, sowie ein tiefblau-violetter, amorpher Niederschlag.

Das Silbersalz ist ein gelblich weisser, amorpher, in Wasser auch beim Sieden kaum löslicher Niederschlag. Das Bleisalz, das Quecksilbersalz und das Zinnsalz sind in Wasser gleichfalls schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Das Dimethylderivat dieser Säure ist jene Ketindicarbonsäure $C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O$, Schmelzpunkt 200°—201°, resp. 195°[1]), welche Wleugel[2]) aus Nitrosoacetessigester dargestellt hat.

Pyrazintricarbonsäure, $C_4HN_2(COOH)_3 + H_2O$.

Diese Säure konnte bisher nur in sehr kleinen Quantitäten erhalten werden bei der Oxydation von Dimethyläthylpyrazin und deshalb auch noch nicht in völlig reinem Zustande. Unter dem Einfluss von Permanganat scheint sie sich weiter zu verändern, Kohlensäure abzuspalten und Pyrazinmonocarbonsäure zu liefern, wenigstens kann die Entstehung der letzteren aus der Base $C_8H_{12}N_2$ nicht anders erklärt werden. Auch ist sie in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich nur aus concentrirter Lösung in farblosen, an der Luft sich röthenden Nadeln ab, die über Schwefelsäure ganz allmählich, rasch bei 100°—110° ein Molekül Krystallwasser verlieren.

0,1405 Grm. verloren über H_2SO_4 und bei 110° 0,0113 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4HN_2(COOH)_3 + H_2O$:
H_2O	8,04	7,82 %

[1]) Oeconomides, Ber. 19, 2524.

[2]) Ber. 15, 1050.

Die Säure schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung bei 250°—251° und färbt sich durch Eisenvitriol tief roth. Bei der Elementaranalyse wurden Zahlen erhalten, welche auf eine Verunreinigung der bis jetzt erhaltenen Substanz hinweisen, wahrscheinlich eine Beimengung der Dimethylpyrazincarbonsäure. Ich hoffe indess bald diese Säure noch in grösserer Menge erhalten und ihre Eigenschaften an reinem Material untersuchen zu können.

II. Piperazine, $C_nH_{2n+2}N_2$.

Gleich den Pyridinbasen vermögen auch die Pyrazine 6 At. Wasserstoff aufzunehmen und überzugehen in die Hexahydropyrazine, die Piperazine. Diese Aufnahme von Wasserstoff erfolgt leicht und quantitativ beim Behandeln der Tertiärbasen in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium. Intermediäre Produkte einer theilweisen Reduction, dihydrirte und tetrahydrirte Pyrazine treten dabei gar nicht oder nur in minimalen Spuren auf und lassen sich leicht entfernen durch Destillation des Reductionsproduktes in wässriger Lösung. Jene theilweise hydrirten Basen gehen dabei leicht mit Wasserdampf über, während die Piperazine in der wässrigen Lösung zurückbleiben und erst auf Zusatz von Aetzkali gleichfalls mit Wasserdampf überdestillirt werden können.

Durch andere Reductionsmittel kann diese sechsfache Hydrirung nicht bewirkt werden, wenigstens nur ganz unverhältnissmässig unvollständig. Dagegen bieten Zinn und Salzsäure ein Mittel, jene theilweise hydrirten Produkte zu gewinnen, die insofern besonderes Interesse verdienen, als sie vielleicht Aufschluss zu geben vermögen über die Art der Bethätigung jener letzten Valenzen des Kohlenstoffs und Stickstoffs, welche nicht zur einfachen Atomverkettung dienen. Diese Basen sollen Gegenstand einer zweiten Abhandlung sein.

Die Piperazine sind den Pyrazinen gegenüber stark basische Körper, sind kräftige, zweisäurige und bisecundäre Basen. Sie sind ausgezeichnet in erster Linie durch ihre Krystallisationsfähigkeit, eine Eigenschaft, die ja A. W. von Hofmann schon als die charakteristischste hervorhebt für das Piperazin selbst. Sie sind leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich

in Aether, gleichen also in diesen Eigenschaften den Aethylenbasen oder den Ammoniumbasen; doch dürften diese Eigenschaften bei den höheren Homologen wesentliche Modificationen erfahren. Hervorzuheben ist der Unterschied ihrer Flüchtigkeit, je nachdem sie in trockenem Zustande sich befinden oder in wässriger Lösung. Für sich ungemein flüchtige Substanzen, können ihre wässrigen Lösungen stundenlang destillirt werden, ohne dass nennenswerthe Mengen ins Destillat übergingen. Diese Eigenschaft kann vortheilhaft benutzt werden zu ihrer Reinigung, sie zu trennen von etwaigen Antheilen der Reduction entgangener Pyrazine oder theilweise hydrirten Produkten in ähnlicher Weise, wie man die schwach basische Natur der Pyridine benutzen kann, sie zu trennen von den Piperidinen durch Destillation in neutraler oder selbst ganz schwach saurer Lösung, wodurch auch die letzten Spuren tertiärer Basen vollständiger und sicherer sich entfernen lassen, als durch Nitrosirung. Die wässrigen Lösungen der Piperazine zeigen stark alkalische Reactionen, aber keinen laugenhaften Geschmack; sie schmecken schwach und nicht unangenehm bitter. Ihr Geruch ist äusserst schwach, ammoniakalisch, eigenthümlich charakteristisch, erinnert kaum an Piperidinbasen, noch viel weniger an Sperma, wie dies behauptet wurde für das Piperazin und wie ein solcher Geruch dem Aethylendiamin, resp. seinen Homologen mehr oder minder eigen zu sein pflegt.

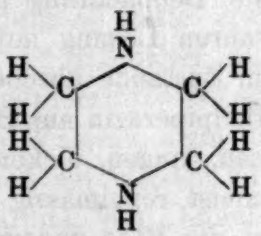
Die Piperazine zeigen einen höheren Siedepunkt als die Pyrazine, das Verhältniss ist also hier das umgekehrte, wie zwischen den Piperidin- und Pyridinbasen. Ihr secundärer Charakter befähigt sie, leicht Nitrosamine zu bilden und zwar Dinitrosamine, welche durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure leicht übergeführt werden können in Dihydrazine. Ebenso leicht können andere Säureradicale oder Alkyle eingeführt werden an Stelle der beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome, Eigenschaften, wie sie bereits am Piperazin selbst kennen gelernt wurden.

Mit dem Piperazin, das als Diäthylendiamin, Diäthylendiimin und Aethylenimin zwar schon längst bekannt und dennoch so gut wie unbekannt war, wurde man erst vertraut gemacht, als A. W. von Hofmann[1]) seine Eigenschaften studirte.

[1]) Ber. 1890, 3297.

Die Base Schreiner's[1]) dürfte mit diesem Piperazin doch identisch sein, und das nach Sperma riechende Produkt vielleicht das einfache Anamin des Aethylendiamins vorstellen, die Base $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$. Ausser dieser Stammsubstanz der Piperazine kannte man bisher, abgesehen von einem diphenylirten Derivate, nur Piperazone, die sogenannten Acipiperazine[2]), Mono-, Di- und Tetracipiperazine, welche sich vom Piperazin ableiten durch Ersatz der Methylengruppen durch die Carbonylgruppe. Diesen Körpern, welche zum Theil als die Anhydride der α-Amidosäuren (Glycinanhydrid, Sarkosinanhydrid) erscheinen, wohnt keine grosse Beständigkeit inne; sie können leicht durch Alkalien, durch Säuren, manche schon durch Kochen mit Wasser gespalten werden.

Gemäss seiner Constitution, wie sie durch die Formel:



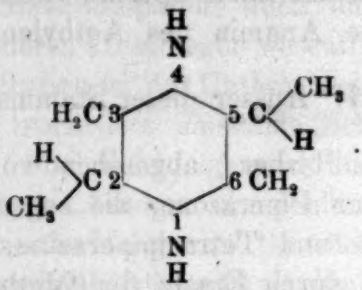
zum Ausdruck gelangt, besteht nun für die vier Kohlenstoffatome des Piperazins leicht die Möglichkeit, in sogenannten asymmetrischen Kohlenstoff überzugehen, sobald nämlich an Stelle irgend eines Wasserstoffatoms der Methylengruppe ein anderes Atom, eine andere Atomgruppe eintritt. Es müssen also die Homologen in optisch active Isomere sich spalten lassen; über diesbezügliche Versuche am Dimethylpiperazin und Dimethyläthylpiperazin soll demnächst Mittheilung erfolgen. Aber auch andere Isomerien, als die durch asymmetrischen Kohlenstoff bedingten, treten bei diesen Homologen des Piperazins auf, Isomerien, wie sie durch die Structurformeln keine Erklärung mehr finden, wie sie ohne Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen nicht mehr verständlich erscheinen.

---

[1]) Ann. Chem. **194**, 68.

[2]) Bischoff, Ber. **1889**, S. 1777, 1783, 1804; **1890**, S. 2026, 2035 etc.

α-2,5-Dimethylpiperazin.



Das Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2$, wurde erhalten als das Produkt der Reduction des Dimethylpyrazins resp. Ketins mittelst Natrium und Alkohol. Gleich dem Piperazin besitzt diese Base sowohl als ihre meisten Salze und sonstigen Derivate ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. Bei ihrer Darstellung in grösserem Maassstabe trat dies sehr prägnant zu Tage; es wurde die Beobachtung gemacht, dass sie sich schon aus ihrer salzsauren Lösung auf Zusatz von Alkali in festem, krystallinischem Zustande abscheidet. Besonders schön krystallisirt das Dimethylpiperazin aus Benzol oder aus Chloroform, in blendend weissen, langen, dicken Prismen oder grossen, farblosen, flachen, zumeist regelmässig sechsseitig begrenzten Tafeln. In Wasser ist die Base ungemein leicht löslich, desgleichen auch in Alkohol, während sie in Aether so gut wie unlöslich erscheint. Sie krystallisirt stets wasserfrei. Ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, ihr Geschmack hat nichts laugenhaftes, ätzendes, ist schwach bitter, nicht unangenehm. Sie schmilzt bei 118° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt, verflüchtigt sich indess schon bei weit niedrigerer Temperatur, sublimirt äusserst leicht schon auf dem Wasserbade. Ihre Flüchtigkeit ist so gross, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur von einem Uhrglase an der Luft völlig wegdunstet. Dagegen kann eine wässrige Lösung des Dimethylpiperazins destillirt werden, ohne dass bedeutende Mengen ins Destillat gelangen, bei Gegenwart von Aetzkali dagegen geht die Base leicht und vollständig mit den Wasserdämpfen über. Gleich dem Piperazin zieht die Base begierig Kohlensäure aus der Luft an, zeigt dagegen keine hygroskopischen Eigenschaften. Ihre eminente Krystallisationsfähigkeit tritt am augenfälligsten in

die Erscheinung beim Destilliren. Das Dimethylpiperazin siedet glatt und ohne jegliche Zersetzung bei 162° (Quecksilbersäule ganz im Dampf; 746,5 Mm. Barometerst.) und geht dabei grossentheils aus dem dampfförmigen Zustande direct über in den starren, krystallisirten, indem seine Dämpfe in der Vorlage zu glänzenden Krystallblättchen sich verdichten. Unterbricht man das Sieden und kühlt das Destillationsgefäss rasch ab, etwa durch einen Luftstrom, so bietet es einen prächtigen Anblick zu sehen, wie in demselben ein förmlicher Regen niedergeht von äusserst dünnen, in allen Farben des Spectrums spielenden Blättchen. Das nämliche kann man im Kleinen im Proberöhrchen beobachten, wenn man eine kleine Menge der trockenen Base sublimirt; das Röhrchen füllt sich mit weissen Dämpfen, die sich rasch zu schillernden Blättchen verdichten.

Durch den Eintritt von Wasserstoff wurde also die Siedetemperatur nicht erniedrigt, wie man nach Analogie mit den Pyridin- resp. Piperidinbasen hätte erwarten können, sondern erhöht, und zwar um 7° gegenüber der tertiären Base. Das spec. Gew. des Dimethylpiperazins bei gewöhnlicher Temperatur ist kleiner als das des Wassers, denn diese Base schwimmt im geschmolzenen Zustande auf Wasser, bevor sie in Lösung geht.

Eine wässrige Lösung von Dimethylpiperazin fällt gleich Ammoniak aus einer Reihe von Metallsalzen die Oxyde, so aus den Salzen von Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan.

Gleich dem Piperazin ist auch das Dimethylpiperazin ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harnsäure.

Salze. In seinen Salzen spielt das Dimethylpiperazin die Rolle einer kräftigen, zweisäurigen Base; die meisten Salze zeigen indess in wässriger Lösung saure Reaction. Gleich der Base selbst wohnt auch den Salzen grosse Krystallisationsfähigkeit inne.

Das chlorwasserstoffsaure Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2.2HCl$, ist in Wasser sehr leicht löslich, etwa in gleichen Theilen Wasser, und scheidet sich aus concentrirten wässrigen Lösungen ab in grossen, oft mehrere Gramm schweren, glänzenden, wasserklaren Krystallen von prismatischem, säulenförmigem Habitus; diese Krystalle sind wasserfrei und gehören dem monosymmetrischen Systeme an. In Alkohol ist dieses

Chlorhydrat nur äusserst schwer löslich; beim Kochen von 25 Grm. trockenen Salzes mit absolutem Alkohol (4fache Menge) gingen nur ca. 0,5 Grm. in Lösung. Eine concentrirte wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne zu schmelzen und ohne weitgehende Zersetzung.

0,1680 Grm., bei 105°—110° getrocknet, gaben 0,1326 Grm. H_2O und 0,2384 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl$:
C	38,69	38,54 %
H	8,75	8,56 „ .

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn F. Fischer-Berlin, der mir darüber folgende Mittheilung gemacht hat:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}5875 : 1 : 0{,}6434.$

$\beta = 70° 12'.$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} P \infty$, $c = \{001\} o P$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe. Das Orthopinakoïd erscheint nur selten und untergeordnet. Das Orthodoma $r = \{\bar{1}01\}$ wurde nur an einem einzigen Krystalle beobachtet, im Uebrigen tritt als Endfläche nur die Basis auf.

Beobachtet:

$m : m = (110) : (\bar{1}10) = 63° 58'$

$m : c = (110) : (001) = 79° 40'$

$r : a = (\bar{1}01) : (100) = 51° 12'.$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis {001}.

Bromwasserstoffsaures Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2 . 2HBr$,

krystallisirt gleichfalls wasserfrei aus seiner concentrirten wässrigen Lösung in grossen, glänzenden, wasserklaren, tafelförmigen Krystallen, deren Flächen gewöhnlich vorzüglich ausgebildet sind. Seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und in Alkohol sind etwa die gleichen, wie beim Chlorhydrat; es löst sich in Wasser sehr leicht, sehr schwer dagegen in Alkohol. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer; es schmilzt nicht bis 290°.

0,1604 Grm. gaben 0,2172 Grm. Bromsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HBr$:
Br	56,60	56,97 %.

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes wurde von Herrn Dr. A. Fock-Berlin vorgenommen und verdanke ich demselben folgende Mittheilung:

„Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}6738 : 1 : 1{,}9113.$

$\beta = 61° 24'.$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}\,o\,P$, $m = \{110\}\infty P$ und $r = \{\bar{1}01\} + \breve{P}\infty$.

Zur Untersuchung lagen drei vorzüglich ausgebildete Krystalle vor. Dieselben waren tafelförmig nach der Basis und bis 8 Mm. lang, resp. breit und 2 Mm. dick. Von den Randformen herrschte das Prisma vor. Das Orthopinakoïd trat nur untergeordnet auf und bei zwei Krystallen war nur eine einzige Fläche vorhanden, während die parallelen Gegenflächen gänzlich fehlten. Auch die Flächen des Hemidomas zeigten an diesen Individuen eine ungleiche Ausbildung, so dass es nicht unmöglich ist, dass die Substanz der hemiëdrischen Abtheilung des Systems angehört.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	$= 55° 46'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 61° 24'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 52° 56'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 74° 24'$	$74° 23'$
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$= 70° 16'$	$70° 11'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c.

Durch die Basis treten die optischen Axen nicht aus. Eine Platte nach der Symmetrieebene konnte wegen der vollkommenen Spaltbarkeit nicht hergestellt werden."

Das schwefelsaure Dimethylpiperazin,

$$C_6H_{14}N_2 . H_2SO_4 + H_2O,$$

krystallisirt weniger schön als die beiden vorigen Salze. Es ist gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus seiner concentrirten wässrigen Lösung ab in kurzen, derben, glänzenden, concentrisch gruppirten Prismen. In Alkohol ist das Sulfat nur sehr wenig löslich; die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt.

0,9472 Grm., lufttrocken, verloren bei 105°—110° in 3 Stunden 0,0774 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . H_2SO_4 + H_2O$:
H_2O	8,17	7,82 %.

0,2058 Grm., bei 110° getrocknet, lieferten 0,2270 Grm. $BaSO_4$, d. i. 0,0954 Grm. H_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . H_2SO_4$:
H_2SO_4	46,35	46,22 %.

Dimethylpiperazin-Bichromat, $C_6H_{14}N_2 . H_2Cr_2O_7$, wurde dargestellt aus dem Chlorhydrat und Kaliumbichromat. Es ist leicht löslich in heissem, schwer dagegen in kaltem Wasser und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in prachtvoll ausgebildeten, glänzenden, rothen Krystallen ab von rhomboëderartigem Aussehen. Das Salz ist wasserfrei, behält seinen Glanz beim Erhitzen, färbt sich aber oberhalb 100° allmählich dunkel, wird gegen 140° ganz schwarz und verpufft dann sehr lebhaft bei 140°—141° ohne zu schmelzen. Auch beim Aufbewahren färbt es sich allmählich dunkel (Autoxydation?).

0,2835 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,5556 Grm. chromsaures Blei, entsprechend 0,1874 Grm. $H_2Cr_2O_7$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . H_2Cr_2O_7$:
$H_2Cr_2O_7$	66,10	65,66 %.

Herrn Dr. A. Fock-Berlin verdanke ich folgende krystallographische Daten:

Krystallsystem: asymmetrisch.

Beobachte Formen: $a = \{100\} \infty \breve{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \breve{P} \infty$ und $c = \{001\} o P$.

Die Krystalle sind theils tafelförmig nach a, theils prismatisch nach der Vertikalaxe. Weitere Formen als die angegebenen drei Pinakoïde konnten nicht aufgefunden werden.

Beobachtet:

$a : b = (100) : (010) = 88° 24'$
$a : c = (100) : (001) = 79° 30'$
$b : c = (010) : (001) = 88° 46'$.

Spaltbarkeit vollkommen nach a, minder vollkommen nach c.

Durch a tritt eine optische Axe scheinbar ca. 23° gegen die zugehörige Normale geneigt aus.

Dimethylpiperazin-Phosphat. Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit soviel Phosphorsäure, als zur Bildung des neutralen Salzes $3C_6H_{14}N_2 . 2H_3PO_4$ nöthig ist, so scheidet sich bei hinreichender Concentration ein Salz ab in kleinen, glänzenden Blättchen, die beim Umkrystallisiren aus Wasser in ziemlich grossen, tafelförmigen, glänzenden Krystallen sich abscheiden. Diese Krystalle werden an der Luft ziemlich rasch matt, zeigen Verwitterungserscheinungen, enthalten also wohl Krystallwasser und entsprechen wahrscheinlich obiger Formel.

Giebt man mehr Phosphorsäure zu, so erhält man das in Wasser viel schwerer lösliche

saure Salz, $C_6H_{14}N_2 . 2H_3PO_4$, das sich aus nicht zu concentrirten Lösungen beim Stehen allmählich abscheidet in langen, lebhaft glänzenden Nadeln oder prismatischen Krystallen, die bei 110° nichts an Gewicht verlieren, nicht die Verwitterungserscheinungen des vorigen Salzes zeigen und bis 290° erhitzt werden können, ohne irgendwie Veränderung, Zersetzung zu erleiden. Seine wässrige Lösung reagirt sauer.

0,2311 Grm. lieferten 0,1667 Grm. $Mg_2P_2O_7$, d. i. 0,1472 Grm. H_3PO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2H_3PO_4$:
H_3PO_4	63,68	63,22 %.

Herrn Dr. A. Fock verdanke ich folgende Messungsresultate:

Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c = 0,6160 : 1 : 0,9529.

A = 72° 14′ α = 74° 19½′
B = 113° 3′ β = 111° 30½′
C = 81° 16′ γ = 87° 58′.

Beobachtete Formen: b = {010} $\infty\breve{P}\infty$, c = {001} o P, m = {110} ∞P′, n = {1$\bar{1}$0} ∞′P, q = {011} ′P′∞, r = {$\bar{1}$01} ′P∞ und l = {021} 2 ′P′∞.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe, bis 4 Mm. lang und 1½ Mm. dick. Unter den Flächen der Prismenzone herrscht häufig das Brachypinakoïd b vor, nicht selten sind aber auch die Prismen von gleicher Ausdehnung. Von den Endformen wiegt die Basis vor, während die Brachydomen und das Makrodoma mehr zurücktreten. Die Krystalle sind fast ohne Ausnahme Zwillinge und erscheinen regelmässig nur an einem Ende ausgebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:
b : c = (0$\bar{1}$0) : (001) =	72° 14′	—
b : n = (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) =	52° 55′	—
b : m = (010) : (110) =	65° 50′	—
c : m = (001) : (110) =	78° 50′	—
r : m = ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}\bar{1}$0) =	42° 25′	—
c : n = (001) : (1$\bar{1}$0) =	62° 15′	62° 27′
r : b = ($\bar{1}$01) : (0$\bar{1}$0) =	86° 45′	86° 48′
r : n = ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) =	54° 0′	53° 43′
q : b = (011) : (010) =	58° 25′	58° 34½′
l : b = (021) : (010) =	ca. 32½° —′	32° 57′
q : n = (011) : (1$\bar{1}$0) =	86° 25′	86° 17′
q : m = (011) : (110) =	60° 0′	60° 4½′

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Weinsaures Dimethylpiperazin,

$$C_6H_{14}N_2 . C_4H_6O_6 + 3H_2O.$$

Dieses neutrale Salz erhält man leicht aus der Base und der berechneten Menge Weinsäure. Dampft man deren wässrige Lösung bis zur eben beginnenden Krystallisation ein, so scheiden sich beim Abkühlen grosse, glänzende, sehr schön ausgebildete Krystalle ab, prismatisch oder in dicken Tafeln, welche über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade verwittern, also Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 242°—243° schmelzen.

0,8166 Grm., bei 100°—110° getrocknet, verloren 0,1387 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4N_2 . C_4H_6O_6 + 3H_2O$:
H_2O	16,98	16,98 %.

0,1588 Grm., bei 100°—110° getrocknet, lieferten 0,1106 Grm. H_2O und 0,2640 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . C_4H_6O_6$:
C	45,34	45,45 %
H	7,68	7,57 „ .

Herrn Dr. A. Fock verdanke ich nachstehende Resultate der krystallographischen Untersuchung.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}84565 : 1 : 0{,}97546.$$

$$\beta = 73° 43'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} o P$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $q = \{011\} P \infty$ und $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$.

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoïd a und bis 4 Mm. lang, resp. breit und 1½ Mm. dick. Die Symmetrie-Ebene b und das Klinodoma q treten nur ganz untergeordnet auf, und fehlen an manchen Individuen gänzlich. Die letztere Form wurde überdies niemals mit voller Flächenzahl beobachtet. Bisweilen war nur eine einzige Fläche vorhanden, nicht selten aber zwei, die dann meist an demselben (linken) Ende der Symmetrie-Axe auftraten, so dass die Substanz wahrscheinlich hemimorph ist. An einzelnen Individuen konnte aber auch eine rechte parallele Gegenfläche aufgefunden werden.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	= 101° 52′	—
$a : c = (100) : (001)$	= 73° 43′	—
$q : c = (011) : (001)$	= 43° 7′	—
$m : c = (110) : (001)$	= 78° 3′	78° 11′
$q : a = (011) : (100)$	= 77° 11′	77° 25½′
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	= 47° 37′	47° 43′
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	= 58° 35′	58° 30′
$q : m = (011) : (110)$	= 53° 57′	53° 52′
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	= 74° 3′	74° 13½′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axe senkrecht zur Symmetrie-Ebene.
Erste Mittellinie fast normal zum Orthopinakoïd a.
$2E$ = ca. 80° in Luft.
Dispersion der Axen $\varrho < v$.
Horizontale Dispersion kaum merklich."

Das harnsaure Dimethylpiperazin scheidet sich beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung in mikroskopischen, zu Flocken vereinten Nädelchen ab.

Das Platinsalz zeichnet sich aus durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, namentlich aber durch die Leichtigkeit, mit der es sowohl wasserfrei als mit 2 Mol. oder 3 Mol. Krystallwasser erhalten werden kann, je nach den Bedingungen, unter welchen es sich bildet. Versetzt man eine siedend heisse, nicht zu verdünnte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so erhält man einen Niederschlag des wasserfreien Salzes als lichtgelbes Krystallpulver.

Das Salz $C_6H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$ dagegen entsteht, wenn man das Chlorhydrat in kalter wässriger Lösung mit Platinchlorid versetzt und scheidet sich sofort ab in Form dünner, vier- oder sechsseitiger, rothgelber, glänzender Blättchen, die sowohl bei 105°—110°, als auch über Schwefelsäure ihr Krystallwasser rasch verlieren und an der Luft dann nicht wieder aufnehmen.

1. 0,5598 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei je zweistündigem Trocknen bei 105°, resp. 110° insgesammt 0,0362 Grm.

2. 0,5262 Grm. lufttrockne Substanz verloren in 20 Stunden über Schwefelsäure 0,0330 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1	2.	$C_6H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$:
H_2O	6,46	6,27	6,44 %

0,2142 Grm., bei 105°—110° getrocknet, hinterliessen 0,0798 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + PtCl_4$:
Pt	37,25	37,17 %

Dieses Platinsalz ist in kaltem Wasser nur wenig und auch in heissem Wasser nur sehr schwer löslich; in Alkohol ist es auch beim Kochen fast unlöslich. Wird das Salz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, so scheiden sich — falls die Lösung so concentrirt ist, dass die Abscheidung schon aus der heissen Flüssigkeit erfolgt — zuerst hellgelbe, kuglig gruppirte, kleine, verzweigte Nadeln ab, die kein Krystallwasser enthalten.

0,1481 Grm. verloren bei 110° nicht merklich an Gewicht und hinterliessen 0,0555 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + PtCl_4$:
Pt	37,47	37,17 %.

Aus der abgekühlten Lösung beginnt dann die Ausscheidung von grossen, derben, prismatischen Nadeln oder dicken, mehrere Centimeter langen Prismen von dunkelrothgelber Farbe, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. In letztere wandelt sich allmählich bei mehrtägigem Stehen auch das lichtgelbe, wasserfreie Salz um, dessen Bildung gar nicht erst stattfindet, wenn die Krystallisationsflüssigkeit so verdünnt war, dass die Abscheidung des Salzes erst in der Kälte beginnt. In diesem Falle wird nur die Bildung der grossen, rothgelben, glänzenden Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser beobachtet, die über Schwefelsäure rasch verwittern.

1. 0,6760 Grm., 8 Tage an der Luft getrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,0614 Grm.

2. 0,5998 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0548 Grm.

3. 0,8584 Grm. lufttrocknes Salz verloren über Schwefelsäure und darauffolgendes Erhitzen auf 105° insgesammt 0,0806 Grm.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_6H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$:
H_2O	9,08	9,13	9,38	9,36 %.

Die Abgabe des Krystallwassers über Schwefelsäure erfolgt schon in wenigen Stunden, sogar schon beim Einwerfen der Krystalle in heisses Wasser, wobei sie sofort trübe werden. Das wasserfreie Salz schmilzt nicht beim Erhitzen; von 260° ab färbt es sich dunkler und beginnt oberhalb 270° zu verkohlen, ohne zu schmelzen.

Goldsalz, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + 2AuCl_3$. Das Goldsalz des Dimethylpiperazins ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der heissen, salzsäurehaltigen Lösung beim Abkühlen rasch ab in kleinen, gut ausgebildeten, glänzenden Kryställchen, die kein Krystallwasser enthalten. Kocht man das Salz in wässriger, salzsäurefreier Lösung, so tritt rasch Reduction ein unter Abscheidung glänzender Flitter metallischen Goldes. Beim Erhitzen färbt es sich oberhalb 200° allmählich dunkel und verkohlt schliesslich, ohne zu schmelzen.

0,1852 Grm. hinterliessen 0,0917 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$:
Au	49,51	49,54 %.

Quecksilbersalz, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + 4HgCl_2$. Das Quecksilbersalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser mässig schwer löslich. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln ab, die bei 235°—236° schmelzen unter Zersetzung und Gasentwicklung. Trocken erhitzt sublimirt es schon bei 110°. Beim langsamen Auskrystallisiren erhält man auch schön ausgebildete Prismen.

0,3974 Grm. lieferten 0,2901 Grm. HgS, d. i. 0,2501 Grm. Hg.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + 4HgCl_2$:
Hg	62,93	62,99 %.

Die krystallographische Untersuchung des Salzes verdanke ich der Güte des Herrn Dr. A. Fock.

Krystallsystem: monosymmetrisch hemimorph.

$a : b : c = 1{,}6714 : 1 : 2{,}4200.$

$\beta = 64° 9'.$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} o P$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$, $q = \{011\} \breve{P}\infty$ und $w = \{\bar{2}11\} + 2P2$.

Die farblosen Krystalle sind kurzprismatisch nach der Vertikal-Axe und bis 4 Mm. lang und 2 Mm. dick. Von den Endflächen herrscht die Basis in der Regel vor, nicht selten ist aber auch das Hemidoma von gleicher Grösse. Das Klinodoma q und die Hemipyramide w sind meist von geringer Grösse und dadurch ausgezeichnet, dass das erstere nur links, das letztere dagegen nur rechts erscheint. Sämmtliche Flächen geben vorzügliche Bilder.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 67° 14'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 76° 2'$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$= 74° 2'$	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$= 65° 35'$	$65° 34'$
$q : c = (0\bar{1}1) : (001)$	$= 65° 21'$	$65° 20'$
$q : m = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	$= 30° 54'$	$30° 58'$
$q : m = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$= 49° 0'$	$49° 0'$
$w : m = (\bar{2}11) : (\bar{1}10)$	$= 21° 6'$	$21° 13'$
$w : m = (\bar{2}11) : (110)$	$= 82° 15'$	$82° 23'$
$w : c = (\bar{2}11) : (001)$	$= 94° 83'$	$94° 25'$
$w : w = (\bar{2}11) : (21\bar{1})$	$=$ —	$100° 31'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes an den Prismenflächen fast parallel den Kanten.

Das Pikrat, $C_6H_{14}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in Wasser und in Alkohol auffallend schwer löslich. Versetzt man eine ziemlich verdünnte, siedend heisse wässrige Lösung des Chlor-

hydrates der Base mit einer siedend heissen Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich das Pikrat sofort noch in der Hitze fast völlig ab in Form glänzender, gelber Nädelchen. Aus 0,5 Grm. Chlorhydrat und 1,5 Grm. Pikrinsäure in 150 Grm. Wasser wurden 1,16 Grm. Pikrat erhalten. In Alkohol ist das Pikrat noch weniger löslich als in Wasser; der Alkohol färbt sich auch beim Kochen nur schwach gelb. Einen Schmelzpunkt zeigt die Verbindung ebenso wenig wie viele andere Salze des Dimethylpiperazins; es zersetzt sich in höherer Temperatur unter starker Verkohlung.

0,1638 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,0550 Grm. H_2O und 0,2277 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:
C	37,91	37,76 %
H	3,71	3,49 „ .

Das Jodwismuthsalz bildet ein granatrothes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver.

Das Dinitrosamin, $C_6H_{12}N_2\begin{cases}NO\\NO\end{cases}$, wird erhalten beim Behandeln des Chlorhydrates in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit. Am besten wird zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes die nöthige Menge Natriumnitrit zugegeben und nun Salzsäure nach uud nach zugefügt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich sofort als farblose Krystallmasse ab, beim Erhitzen geht dieselbe in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab. Die Lösung wird namentlich begünstigt durch die Gegenwart von Salzsäure; in reinem Wasser ist das Dinitrosamin in der Kälte und auch in der Hitze schwer löslich. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich je nach deren Concentration in farblosen, glänzenden Nadeln oder in derben Prismen ab. Auch in kaltem Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Alkohol. Aus ihrer heissen alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim Abkühlen in farblosen, langen, glänzenden, prismatischen Nadeln, die sich leicht lösen in Chloroform, weniger leicht in Aether, und bei 172° ohne jede Zersetzung schmelzen zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

1. 0,1576 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,0960 Grm. H_2O und 0,2432 Grm. CO_2.

2. 0,1788 Grm. gaben 50,3 Ccm. N bei 16,4° und 755,3 Mm.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{12}N_2(NO)_2$:
	1.	2.	
C	42,06	—	41,86 %
H	6,78	—	6,97 „
N	—	32,45	32,55 „.

Wie alle Nitrosoverbindungen giebt auch dieses Nitrosamin selbst in kleinsten Mengen mit Phenol und Schwefelsäure intensive Blaufärbung.

Dibenzoyldimethylpiperazin, $C_6H_5CO.NC_6H_{12}N.CO.C_6H_5$.

Schüttelt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Natronlauge und Benzoylchlorid, so scheidet sich alsbald eine weisse, flockige, im Wasser schwer lösliche, obenauf schwimmende oder auch zu Boden sinkende Masse ab. Wird dieselbe abfiltrirt und aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, so erhält man die Dibenzoylverbindung in glänzenden, rhomboëderähnlichen Krystallen, welche bei 225° schmelzen.

0,1698 Grm. lieferten 12,8 Ccm. N bei 11,5° und 763 Mm. Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}N_2.(CO.C_6H_5)_2$:
N	9,0	8,7 %.

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn F. Fischer-Berlin, der mir Folgendes darüber mittheilt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 2{,}6233 : 1 : 1{,}6623.$

$\beta = 71° 52'.$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}\,o\,P$, $r = \{\bar{1}01\} + \breve{P}\infty$ und $m = \{110\}\infty P$.

Die Krystalle sind meist dick tafelförmig nach dem Orthopinakoïd a und bis 2 Mm. breit, resp. lang und 1 Mm. dick. Von den Randflächen herrscht die Basis c vor, während das Hemidoma r nur untergeordnet auftritt. Die Flächen geben meist zahlreiche Bilder.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 41° 6'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 71° 52'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 62° 35'$	—
$c : m = (001) : (110)$	= —	$83° 44'$
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	= —	$80° 42'$.

2,5-Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2$, aus Ketin.

Bei der Reduction des Ketins (aus Isonitrosoaceton) mittelst Natrium in alkoholischer Lösung wurde eine Base erhalten, welche sich vollständig identisch erwies mit dem vorstehend beschriebenen Reductionsprodukte des Dimethylpyrazins aus Glycerin. In ihrem gesammten Verhalten, wie in allen ihren Derivaten zeigte sie absolute Uebereinstimmung mit dem, was bereits gesagt wurde über das Dimethylpiperazin. Die Flüchtigkeit, die grosse Krystallisationsfähigkeit, jene schöne Erscheinung beim Destilliren des Körpers, wenn er aus dem dampfförmigen Zustande in den festen übergeht, sich verdichtet zu glänzenden, schillernden Blättchen, welche die ganze Vorlage erfüllen — alles das konnte an dieser Base von neuem beobachtet werden. Auch im Geruch, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unterscheidet sie sich durch nichts von jenem Dimethylpiperazin. Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 118°, der Siedepunkt bei 162° (Quecksilbersäule ganz im Dampf; 757 Mm. B.).

Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2.2HCl$, krystallisirt in farblosen, wasserfreien, schön ausgebildeten Tafeln, welche von Herrn Dr. A. Fock in ihrer Krystallform identisch befunden wurden mit dem Chlorhydrate des Dimethylpiperazins aus der Glycerinbase. In absolutem Alkohol ist das Salz fast unlöslich und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

0,1448 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,2223 Grm. AgCl, entsprechend 0,0549 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2.2HCl$:
Cl	37,91	37,96 %.

Das Bromhydrat, $C_6H_{14}N_2.2HBr$, schied sich aus seiner wässrigen Lösung in besonders schön ausgebildeten, glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab, welche Herr Dr. Fock die Güte hatte zu untersuchen. Auch sie wurden identisch befunden mit dem gleichnamigen Salze des Piperazins aus der Glycerinbase.

0,1543 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,2099 Grm. AgBr, entsprechend 0,0893 Grm. Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2.2HBr$:
Br	57,87	57,97 %.

Das Dinitrosamin, $C_6H_{12}N_2\begin{cases}NO\\NO\end{cases}$, aus dem Chlorhydrate mittelst Natriumnitrit erhalten, krystallisirte in farblosen, derben Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sich erwiesen, leichter sich lösten in Alkohol, namentlich leicht in Chloroform. Dieses Dinitrosamin schmilzt zwischen 172°—173° ohne jede Zersetzung.

Die Dibenzoylverbindung, $C_6H_{12}N_2\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$, dargestellt aus dem Chlorhydrat mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, wohl ausgebildeten, kleinen Krystallen, welche bei 224°—225° schmelzen.

Dimethylpiperazyl-dihydrazin,

$$H_2N.N\begin{matrix}CH_2—CH(CH_3)\\CH(CH_3)—CH_2\end{matrix}N.NH_2,$$

wird erhalten aus dem Dinitrosamin bei seiner Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und Destillation des Reductionsproduktes mit Alkali, wobei das Hydrazin mit den Wasserdämpfen übergeht. Das Destillat wird mit Salzsäure eingedampft und das zurückbleibende Chlorhydrat mittelst Alkohol gereinigt. Die Base wird aus der wässrigen Lösung ihres salzsauren Salzes durch Alkali krystallinisch abgeschieden und durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt.

Dieses Dihydrazin ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in alkalischen Laugen; auch in absolutem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Aether. Benzol und Chloroform lösen die Base gleichfalls nicht sehr leicht, doch kann sie alkalischen Laugen durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden; beim Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt sie krystallinisch. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Hydrazin sehr schön in glänzenden, rosettenförmig gruppirten, dicken Prismen, die scharf zugespitzt erscheinen. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren, indem sie verwittern. Bei einem quantitativen Versuche verloren 0,1976 Grm. in 24 Stunden über Schwefelsäure 0,0860 Grm., d. i. 43,52 %, was einem Wassergehalt von 6 Mol. entsprechen würde, der 42,85 % verlangt. Doch dürfte diese Uebereinstimmung

mehr Zufall sein. Bei der Flüchtigkeit der Base tritt jedenfalls auch Verlust an solcher ein und der Wassergehalt ist ein geringerer, lässt sich direct aber kaum bestimmen.

Das Dimethylpiperazyl-dihydrazin besitzt einen äusserst schwachen Geruch, der eigentlich erst beim Erhitzen sich bemerkbar macht; es sublimirt leicht in lebhaft glänzenden Nadeln und Prismen, welche bei 110°—111° schmelzen. Gleich allen Hydrazinen reducirt es leicht Fehling'sche Lösung und scheidet aus einer Lösung von Goldchlorid nach wenigen Augenblicken das Metall ab. An der Luft zieht die Base gleich den Piperazinen Kohlensäure an, wenn auch weniger begierig als jene, doch wurde sie aus diesem Grunde nicht selbst, sondern in Form ihres salzsauren Salzes analysirt.

Dieses Chlorhydrat, $C_6H_{12}N_2\begin{cases}NH_2.HCl\\NH_2.HCl\end{cases}$, ist sehr schwer löslich in Alkohol, mässig schwer in Wasser. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich ab in kleinen, glänzenden, wohl ausgebildeten Krystallen von rhomboëdrischem oder hexaëdrischem Habitus. Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 225° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

0,1763 Grm. gaben 0,1355 Grm. H_2O und 0,2156 Grm. CO_2.
0,1705 Grm. gaben 0,2273 Grm. AgCl, entsprechend 0,0561 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{16}N_4.2HCl$:
C	33,35	33,21 %
H	8,53	8,30 „
Cl	32,90	32,65 „.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln.

In einer tabellarischen Zusammenstellung (s. S. 509) mögen hier schliesslich nochmals diejenigen Daten besonders hervorgehoben werden, welche für die Identität des Ketins und seines Reductionsproduktes mit dem Dimethylpyrazin aus Glycerin beweisend sind.

β-Dimethylpiperazin.

Gleichzeitig neben und mit dem in Vorstehendem beschriebenen Dimethylpiperazin wird aus der tertiären Pyrazinbase bei ihrer Reduction mit Natrium und Alkohol eine zweite bisecundäre Base gebildet, welche die gleiche Zu-

	Dimethylpyrazin aus Glycerin	„Ketin“
Siedep.	155° (corr.)	155° (corr.)
Pikrat . . .	$C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzp. 157°	$C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzp. 157°—158°
Goldsalz . .	$C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, Schmelzp. 153°	$C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, Schmelzp. 153°
Platinsalz. .	$C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$	$C_6H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$
	Krystallographisch identisch	
Jodmethylat.	$C_6H_8N_2 . CH_3J$, Schmlzp. 230°	$C_6H_8N_2 . CH_3J$, Schmlzp. 230°
Hexahydro-produkt . .	$C_6H_{14}N_2$, Schmelzp. 118°, Siedep. 162°	$C_6H_{14}N_2$, Schmelzp. 118°, Siedep. 162°
Chlorhydrat .	$C_6H_{14}N_2 . 2HCl$	$C_6H_{14}N_2 . 2HCl$
	Krystallographisch identisch	
Bromhydrat .	$C_6H_{14}N_2 . 2HBr$	$C_6H_{14}N_2 . 2HBr$
	Krystallographisch identisch	
Dinitrosamin	$C_6H_{12}N_2(NO)_2$, Schmelzp. 172°	$C_6H_{12}N_2(NO)_2$, Schmelzp. 172°—173°
Dibenzoylverbindung . .	$C_6H_{12}N_2(CO . C_6H_5)_2$, Schmelzp. 225°	$C_6H_{12}N_2 . (CO . C_6H_5)_2$ Schmelzp. 224°—225°

sammensetzung zeigt und der ihrer Entstehung gemäss auch die nämliche Constitution im Sinne unserer Structurformeln zukommen muss und die dennoch verschieden ist von jener ersten Base. Diese zweite Base — sie mag einstweilen behufs kürzerer Ausdrucksweise als β-Base unterschieden werden von jener, der α-Base — dieses β-Dimethylpiperazin findet sich in den Mutterlaugen des Chlorhydrates der α-Base bei dessen Abscheidung aus conc. wässriger Lösung mittelst Alkohol. Solche Mutterlaugen können nun freilich alles Mögliche enthalten, ohne dass man gleich an Isomerien zu denken braucht, und eine solche wurde zuvörderst auch nicht vermuthet. Bei ihrer Reinigung aber wurden Erscheinungen beobachtet, die doch nicht auf blosse Verunreinigungen zurückgeführt werden konnten, und wenn auch nicht ohne Schwierigkeiten, so gelang es schliesslich doch, ein Produkt zu erhalten, das allen Anforderungen an Reinheit und Einheitlichkeit Genüge zu leisten vermochte.

Dieses Produkt war ein zweites Chlorhydrat, das von dem Chlorhydrat der α-Base sich zunächst unterschied durch seine grössere Löslichkeit in absolutem Alkohol. Es wurde schliesslich bei Anwendung von absolutem Alkohol als Krystallisationsmittel in blendend weissen, leichten, glänzenden Nädelchen erhalten, welche sich sehr merkwürdig gegen Licht verhielten. Sie verloren nämlich an der dem Lichte ausgesetzten Seite ihre weisse Farbe, schwärzten sich etwas, ohne dass diese übrigens nur ganz leichte Schwärzung sich weiter erstreckte, als auf die Oberfläche der Substanz. In Wasser ist dieses salzsaure Salz gleich jenem der α-Base ungemein leicht löslich, noch weit leichter als letzteres, konnte jedoch nie anders als in feinen Nädelchen erhalten werden, auch bei noch so langsamem Verdunsten seiner wässrigen Lösungen, niemals in den schön ausgebildeten Prismen des salzsauren α-Dimethylpiperazins, wie diese sich schon aus kleinsten Quantitäten mit Leichtigkeit gewinnen lassen. Auch sublimirt dieses Chlorhydrat leichter und ohne Zersetzung, auch wenn keine sonderliche Vorsicht angewandt wird beim Erhitzen, wie dies nöthig ist beim Chlorhydrat der α-Base.

0,2134 Grm. gaben 0,3020 Grm. CO_2 und 0,1729 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}N_2 . 2HCl$:
C	38,56	35,54 %
H	8,99	8,56 „ .

Das freie β-Dimethylpiperazin erhält man durch Zerlegen dieses salzsauren Salzes mittelst Aetzkali zunächst in Form eines Oeles, welches der alkalischen Lauge am besten durch Chloroform entzogen wird. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels hinterbleibt die Base als blendend weisse, blättrige Krystallmasse, die weit schwerer wasserfrei zu erhalten ist, als die α-Base, dann aber ungefähr den gleichen Siedepunkt (161°—162°) zeigt wie jene, ebenso die gleiche Krystallisationsfähigkeit.

Prägnanter als an den freien Basen treten die Unterschiede zu Tage bei den Salzen. So abgesehen von dem bereits erwähnten Chlorhydrate an dem

Platinsalz, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Bei dem Platinsalze der α-Base wurde bereits seine Schwerlöslichkeit in Wasser hervorgehoben. Aus einer wässrigen Lösung des Chlor-

hydrates scheidet es sich auf Zusatz von Platinchlorid nahezu quantitativ und sofort ab in rothen bis rothgelben, glänzenden Blättern, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Platinsalz der β-Base dagegen erscheint ungleich leichter löslich in Wasser, auch in reinem, salzsäurefreiem Wasser und scheidet sich erst nach und nach aus in lichtgelben Blättchen ohne Krystallwasser. Beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser (ohne Zuhilfenahme von Salzsäure) geht dieses Platinsalz beim Erwärmen sehr leicht und rasch in Lösung und scheidet sich aus der abgekühlten Lösung wieder ab in 6seitigen, glänzenden, dünnen Tafeln oder in compakten und dann eigenthümlich verwittert aussehenden Krystallen, in beiden Formen ohne Krystallwasser, während unter gleichen Umständen das Platinsalz der α-Base überhaupt nicht in Lösung zu bringen ist, erst unter Zuhilfenahme von Salzsäure, und dann noch sehr schwer in Lösung geht, aus der es sich mit 3 Mol. Wasser wieder abscheidet.

0,5046 Grm. des Platinsalzes der β-Base verloren bei 110° nichts an Gewicht.

0,1374 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0514 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$:
Pt	37,41	37,17 %.

Das Goldsalz, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3 + 3H_2O$, zeigt gleiche Differenzen von jenem der α-Base, wie das Platinsalz. Jenes der α-Base ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus den heissen Lösungen beim Abkühlen sehr rasch in kleinen, lehaft glänzenden, wasserfreien Kryställchen ab, die zumeist treppenförmig auf- und aneinander gelagert erscheinen. Das Salz der β-Base ist in Wasser leicht löslich und wird auch bei kleinsten Mengen leicht in sehr schön ausgebildeten, glänzenden, tafelförmigen Krystallen erhalten mit einem mehr rothgelben Farbentone, die an der Luft schon und noch schneller über Schwefelsäure verwittern unter Verlust von Krystallwasser. Nach einem vorläufigen Versuche enthalten sie 3 Mol. Wasser, wofür 6,3 % verlangt werden; gefunden 5,8 %.

Die krystallographische Untersuchung auch dieses Salzes verdanke ich der Güte des Herrn Dr. A. Fock-Berlin:

Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c = 0,76127 : 1 : 1,0523.

A = 88° 42′	α = 78° 45′
B = 121° 43′	β = 123° 26′
C = 105° 9′	γ = 108° 44½′.

Beobachtete Formen: c = {001} o P, m = {110} ∞P, n = {1$\bar{1}$0} ∞P, b = {010} ∞$\breve{P}$∞, q = {0$\bar{1}$1} $\breve{P}$, ∞, o = {$\bar{1}$11} P und v = {$\bar{1}$12} ½ P.

Die leicht verwitternden Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis 2 Mm. lang, resp. breit und ½ Mm. dick. Von den Randflächen herrschen gewöhnlich vor die Prismenflächen m und n, sowie das Brachypinakoïd b oder das Brachydoma q; indessen giebt es in dieser Hinsicht auch viele Ausnahmen, so dass es schwer fällt, sich ohne Messung an den Krystallen zu orientiren. Manche Individuen zeigen auch eine hemiëdrische Ausbildung, so fehlen häufig die parallelen Gegenflächen zu dem Brachypinakoïd b und dem Hemiprisma n.

	Beobachtet:	Berechnet:
m : n = (110) : (1$\bar{1}$0) =	65° 6′	—
m : c = (110) : (001) =	67° 20′	—
n : c = (1$\bar{1}$0) : (001) =	58° 41′	—
q : c = (0$\bar{1}$1) : (001) =	42° 16′	—
q : m = (0$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$10) =	79° 31′	—
q : n = (0$\bar{1}$1) : (1$\bar{1}$0) =	—	51° 11½′
b : c = (0$\bar{1}$0) : (001) =	88° 35′	88° 42′
b : n = (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) =	68° 3′	68° 11′
c : o = (001) : ($\bar{1}$11) =	ca. 79½°	79° 55′
b : o = (010) : ($\bar{1}$11) =	—	65° 45′
c : v = (001) : ($\bar{1}$12) =	ca. 46½°	46° 2′
b : v = (010) : ($\bar{1}$12) =	—	73° 17½′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Das Quecksilbersalz der β-Base zeigt nicht die Zusammensetzung wie jenes der α-Base. Einer Quecksilberbestimmung zu Folge enthält es 5 Mol. $HgCl_2$, entspricht also der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + 5HgCl_2$.

0,3966 Grm. gaben 0,2984 Grm. HgS, entsprechend 0,2572 Grm. Hg.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + 5HgCl_2$:
Hg 64,85	64,90 %.

Noch charakteristischer als an diesen Salzen macht sich die Verschiedenheit geltend an jenen Derivaten, bei welchen die secundären, mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome ersetzt sind durch andere Atomgruppen, so namentlich am Dinitrosamin.

Das Dinitrosamin, $C_6H_{12}N_2\{^{NO}_{NO}$, dieser β-Base zeigt von jenem der α-Base eine so auffallende Verschiedenheit, dass dieselbe auch beim besten Willen nicht übersehen werden kann. Schon bei seiner Darstellung fällt die grössere Löslichkeit auf, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure. Dieser gewissermassen basische Charakter legte daher den Gedanken nahe, in ihr die Mononitrosoverbindung in Händen zu haben, ein Gedanke, der nach der Analyse aufgegeben werden musste.

0,1524 Grm. gaben 0,0982 Grm. H_2O und 0,2346 Grm. CO_2.
0,1255 Grm. gaben 35,2 Ccm. N bei 762 Mm. und 19°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}N_2(NO)_2$:
C	41,92	41,86 %
H	7,15	6,97 „
N	32,33	32,55 „.

Während nun das Dinitrosamin der α-Base, wie es S. 504 beschrieben ist, in Wasser sehr schwer löslich ist, desgleichen auch in Alkohol erst in der Wärme sich löst und aus beiden Krystallisationsmitteln in derben, glänzenden, prismatischen Krystallen sich abscheidet, welche bei 172° schmelzen, ist dieses Dinitrosamin in Wasser zwar auch schwer löslich, dagegen in Alkohol so spielend leicht, dass Alkohol als Krystallisationsmittel kaum in Betracht kommen kann. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich ab in prachtvollen, grossen, dünnen Blättern, gestreift oder farnkrautartig, gezahnt, welche bei 95°—96° schmelzen und beim Abkühlen wieder rasch erstarren. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Nitrosamine sind also so grundverschiedene, dass sie allein schon eigentlich als beweisend erachtet werden dürfen für die Verschiedenheit der fraglichen Basen. Auch die

Dibenzoylverbindung der β-Base unterscheidet sich von jener der α-Base in ähnlicher Weise durch ihre weit grössere Löslichkeit in Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich erst bei starker Concentration ab in glänzenden, tafelförmigen Krystallen, welche auf dem Wasserbade verwittern, demnach Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 151°—152° schmelzen. Die Dibenzoylverbindung der α-Base ist weit schwerer löslich in Alkohol, krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 225°.

Vielleicht prägen sich die Unterschiede ebenso scharf aus bei allen jenen Derivaten, in welchen die secundären, die Imidwasserstoffatome ersetzt sind durch Alkyle, etwa Phenyl, Tolyl etc., und es sollen daher auch solche Derivate mit in die vergleichende Untersuchung hereingezogen werden.

Doch beweisen die hier einstweilen mitgetheilten Thatsachen schon zur Genüge, dass zwischen diesen beiden dimethylirten Piperazinen, hervorgegangen aus einem und demselben Pyrazin, Identität nicht walten kann, obgleich sie als structuridentisch aufgefasst werden müssen. Sie zu erklären, müssen die räumlichen Lagerungsverhältnisse der Atome in die Discussion gezogen werden. Dies kann nun geschehen, indem wir auch bei dem Stickstoff, und nicht nur in den Ammoniumverbindungen, sondern auch in den einfachen Ammoniakderivaten, zu räumlichen Anschauungen uns bequemen, wie beim Kohlenstoff, und nicht mehr bei der Annahme stehen bleiben, dass die drei Valenzen des Stickstoffs in ein und derselben Ebene sich entfalten. Einer solchen räumlichen Auffassung dürfte am besten genügt werden durch die Annahme einer tetraëdrischen Formel, in welcher das Stickstoffatom die eine, die Wasserstoffatome resp. die substituirenden Gruppen die drei anderen Ecken einnehmen.

Freilich — wir kennen keine einfachen raumisomeren Ammoniakderivate, doch hier bei den Piperazinen sind ja die Verhältnisse insofern etwas anders gelagert, als zwei der Stickstoffvalenzen durch ihre Betheiligung an der Bildung des Piperazinringes eine jedenfalls stabilere Lage einnehmen. Zur Erklärung der hier vorliegenden Isomerien kann dann die Annahme gemacht werden, dass die dritte Stickstoffvalenz nicht mehr in derselben Ebene liegt, welche durch das Stickstoffatom und die beiden damit verbundenen Kohlenstoffatome des Piperazinringes bestimmt wird, dass sie auf der einen oder der anderen Seite derselben zur Bethätigung gelangt, — um ein Bild zu gebrauchen — ober- oder unterhalb des Papieres, wenn dieses wir als die Ebene der beiden ringbildenden Stickstoffvalenzen annehmen wollen.

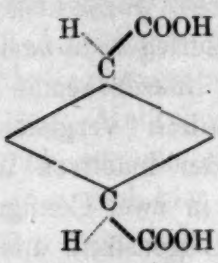
In dieser Weise könnte die bei der Reduction von 2,5-Dimethylpyrazin stattfindende Bildung zweier geometrisch

isomerer Piperazine ihre Erklärung finden, doch sie muss dies nicht. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für diese Auffassung liesse sich allenfalls darin erblicken, dass die Verschiedenheit der beiden Stereoisomeren weit augenfälliger in die Erscheinung tritt, sobald die beiden Imidwasserstoffatome substituirt sind durch grössere Atomcomplexe wie NO oder $CO.C_6H_5$, während bei den Basen selbst und ihren Salzen die Unterschiede nicht so sehr in die Augen fallen, und dass ferner die Salze der β-Base anscheinend ziemlich leicht, noch leichter als dies sonst bei Stereoisomeren bis jetzt beobachtet wurde, in jene der α-Base überzugehen vermögen. Doch ein Zwang zu dieser Hereinziehung des Stickstoffs und seiner Bindungsverhältnisse in die Discussion liegt keineswegs vor. Zur Erklärung der fraglichen Isomerien genügt vollkommen die van't Hoff'sche Theorie, ohne dass man eine andere als plane Configuration für den Stickstoff und seine Valenzen anzunehmen nöthig hat. Diese bei den Piperazinen auftretenden Isomerien lassen sich völlig an die Seite stellen jenen bei den Polymethylenkörpern, speciell jenen durch A. von Baeyer bekannt gewordenen Isomerien bei den Hydrophtalsäuren; die Cis- und Trans-Hexahydroterephtalsäure bietet ein ziemlich vollkommenes Analogon zum α- und β-Dimethylpiperazin. Auch sind ja solche Isomerien schon beobachtet bei den Piperazonen, Bischoff's Acipiperazinen, nicht zu vergessen die geometrisch-isomeren Derivate des Trithiomethylens von E. Baumann.

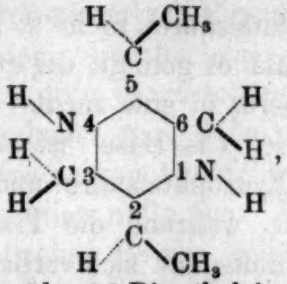
Diese Bildung raumisomerer Verbindungen bei gesättigten ringförmigen Substanzen ist vollkommen analog deren Existenz bei den Aethylenkörpern. Die Stereoisomerie bei Aethylenderivaten kann ja nach A. von Baeyer betrachtet werden als specieller Fall der Stereoisomerie bei gesättigten ringförmigen Gebilden; ein gesättigter Kohlenstoffring, wie er in den Polymethylenderivaten auftritt, kann also stereochemisch gleich erachtet werden der doppelten Bindung in einer offenen Kette. Die gleiche Annahme lässt sich auch machen für einen gesättigten Kohlenstoff-Stickstoffring, wie solcher dem Piperazin zweifelsohne zu Grunde liegt. Nach dieser Auffassung entstehen die geometrisch-isomeren Dimethylpiperazine, je nachdem das eine oder das andere Wasserstoffatom einer Methylengruppe ersetzt wird durch Methyl, je nachdem die

beiden Methylgruppen der nämlichen oder aber den beiden Ebenen angehören, welche beiderseits und in gleichem Abstande von der Ringebene bestimmt werden durch die Wasserstoffatome (je 4) der Methylengruppen. Demnach gehören mindestens zwei Substituenten zur Bildung solcher raumisomerer Piperazine, trotzdem hier beim Piperazin die Asymmetrie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht von der Art ist, welche nach A. von Baeyer als „relative Asymmetrie" bezeichnet werden kann. Die mit 2 und 5 bezeichneten Kohlenstoffatome zeigen absolute Asymmetrie, d. h. die Asymmetrie eines jeden derselben ist völlig unabhängig davon, ob dem anderen Kohlenstoffatom sein asymmetrischer Charakter gewahrt bleibt oder durch Substitution verloren geht. Ueberhaupt tritt ja für jedes Kohlenstoffatom des Piperazinringes Asymmetrie ein, sobald ein H-atom ersetzt wird durch irgend ein anderes Atom, resp. irgend eine andere Atomgruppe und es sind in Folge dessen die Piperazine zu stereochemischen Studien geeignet, wie kaum eine andere Klasse von Körpern.

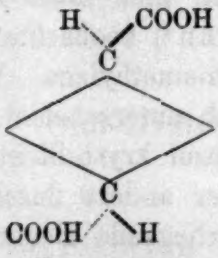
Gemäss der Auffassung der Stereoisomerie bei Aethylenkörpern als specieller Fall der stereoisomeren ringförmigen Gebilde können letztere nach A. von Baeyer verglichen werden auch in ihrer Bezeichnungsweise mit den typischen Beispielen der Maleïn- und Fumarsäure. Man kann unterscheiden — wenigstens wo zwei Substituenten in Frage kommen — eine maleïnoïde oder Cis-Form von einer fumaroïden oder Trans-Form, eine Bezeichnungsweise meines verehrten Lehrers, der auch ich mich hier anschliessen möchte. Die Aehnlichkeit hinsichtlich der Configuration tritt auch schon zu Tage an nebenstehenden Formelbildern, welche man erhält, indem man die sterischen Formeln in gewohnter Weise auf die Ebene des Papieres projicirt. Die H-atome, resp. das dafür eingetretene Methyl jeder Methylengruppe liegen natürlich in einer zur Ebene des Ringes (Papieres) senkrechten Ebene, also je ober- und unterhalb der Ringebene. An den beigegebenen Formeln sollen erstere durch stärkere, letztere durch punktirte Valenzstriche veranschaulicht werden.



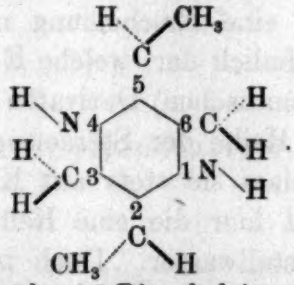
Maleïnsäure



Maleïnoïdes 2,5-Dimethylpiperazin
Cis-Form; unspaltbar.



Fumarsäure



Fumaroïdes 2,5-Dimethylpiperazin
Trans-Form; racemisch.

An diesen planen Formeln kann die Analogie in der Configuration der Moleküle auch bildlich demonstrirt werden. Man braucht nur die ringbildenden Methylen- resp. Imidgruppen eliminirt und die verbleibenden beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome (2 und 5) des Piperazinringes mit ihren beiden ringbildenden Valenzen sich verbunden zu denken, um völlig analoge Configurationen zu erhalten, wie solche in der Maleïn- und Fumarsäure angenommen werden.

Welche Base nun der einen, welche der anderen Stereoformel entspricht, darüber giebt die Theorie an sich keinen Aufschluss. Vorausgesetzt die Richtigkeit der van't Hoff'schen Hypothese über die Configuration der Maleïn- und Fumarsäure, wie sie obige Formeln zum Ausdruck bringen, kann der α-Base als der stabileren die fumaroïde oder Trans-Form zuerkannt werden, da sie nicht allein in weitaus grösserer Menge bei der Reduction von Dimethylpyrazin gebildet wird, sowie die schwerer löslichen und höher schmelzenden Derivate liefert, sondern auch, weil die β-Base allem Anscheine nach leicht in dieselbe übergeht; über letzteren Punkt sind die Versuche allerdings noch nicht abgeschlossen. Ein directer Beweis für diese Auffassung lässt sich in derselben Weise wie

bei den Phtalsäuren nicht so leicht führen, würde aber erbracht sein, sobald es gelingt, die α-Base zu zerlegen in zwei Spiegelbild-Isomere, in eine rechts- und eine linksdrehende Modification. Die Cis-Base ist stereochemisch vergleichbar der Cis-Hexahydrophtalsäure und gleich der inactiven Weinsäure unspaltbar, während die Trans-Base in zwei Configurationen bestehen muss, die sich verhalten wie Gegenstand und Spiegelbild. Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die racemische Natur der α-Base durch ihre Spaltung zu beweisen.

Auf eine Erscheinung möchte ich hier noch kurz hinweisen ähnlich der, welche E. Baumann[1]) beobachtet hat bei den (aromatischen) Derivaten des Trithiomethylens. Wie dort die eine Reihe der Stereoisomeren sich unterscheidet von den andern, dass sie stets mit Krystallbenzol krystallisirt, so anscheinend hier die eine Reihe von der andern durch Gehalt von Krystallwasser. Doch ist das vorliegende Beobachtungsmaterial noch zu lückenhaft, um diesen allgemeinen Schluss zu gestatten.

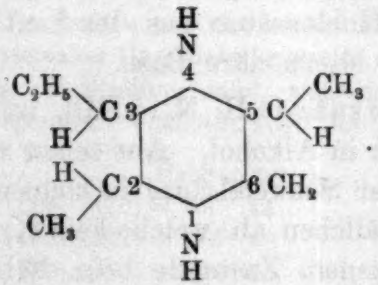
Für diese hier entwickelte Auffassung der isomeren Piperazine spricht auch der Umstand, dass die Anzahl der beobachteten Isomeren im Einklang steht mit der Theorie. Bei Hereinziehung des Stickstoffs und seiner Bindungsverhältnisse in oben skizzirter Weise müsste beim 2,5-Dimethylpiperazin die doppelte Anzahl von Isomeren existiren, müsste auch das Monomethylpiperazin oder überhaupt Monoderivate, müsste ferner namentlich das Piperazin selbst in zwei raumisomeren Modificationen auftreten können, wofür bis jetzt keinerlei Beobachtungen vorliegen. Aehnliche geometrische Isomerien müssen natürlich auch bei anderen Kohlenstoff-Stickstoffringen sich finden lassen, so namentlich bei den Derivaten des nahe verwandten Piperidins, doch auch erst, gemäss obiger Auffassung, bei zweifach substituirten Piperidinen. Solche sind noch weniger untersucht, als die einfach substituirten, bei welchen bis jetzt ein Isomeriefall mit Sicherheit nirgends beobachtet werden konnte, obgleich doch schon ein ziemlich umfangreiches Versuchsmaterial vorliegt. Auch dieses scheint mir für die zuletzt gegebene Erklärung zu sprechen.

---

[1]) E. Baumann u. E. Fromm, Ber. 24, 1430.

Versuche zur Darstellung stereoisomerer Piperidinderivate sollen in Angriff genommen werden. Desgleichen soll das aus der Methylpyrazincarbonsäure (S. 480) darzustellende Methylpyrazin zum Methylpiperazin reducirt und dabei untersucht werden, ob nur ein einziges Piperazin entsteht, wie ich vermuthe, oder auch hier Stereoisomerien auftreten. Im ersteren Falle wäre zwar kein mathematischer Beweis geliefert dafür, dass der Stickstoff mit der Bildung dieser Isomerien nichts zu thun hat, diese Annahme aber doch fast bis zur Gewissheit wahrscheinlich gemacht.

2,5-Dimethyl-3-Aethylpiperazin,



Dieses Piperazin wurde erhalten aus dem Dimethyläthylpyrazin bei der Reduction mit Natrium und Alkohol. Gleich dem Dimethylpiperazin ist es in Wasser ungemein leicht löslich und unlöslich in Aether. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften zeigt die Base grosse Aehnlichkeit mit ihrem niederen Homologen, doch scheidet sie sich aus der wässrigen Lösung ihres Chlorhydrates auf Zusatz von Alkali nicht krystallinisch ab, sondern in flüssiger Form, in Form eines farblosen oder schwach gelblichen Oeles. Nimmt man dasselbe mit Chloroform auf und verdunstet das Lösungsmittel, so hinterbleibt die Base als blendend weisse Krystallmasse, die aber schwer wasserfrei zu erhalten ist. Sie krystallisirt nicht wasserfrei, wie das Dimethylpyrazin, sondern stets mit Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure nicht vollständig abgiebt, auch schon deshalb über Schwefelsäure nicht entwässert werden kann, weil sie trotz ihres höheren Molekulargewichtes bei gewöhnlicher Temperatur noch weit flüchtiger ist als das dimethylirte

Piperazin. Bringt man die Base zum Trocknen über Schwefelsäure in einen Exsiccator, so bilden sich lange, glänzende Nadeln als Efflorescenzen an den Schalenrändern und an den Wandungen des Gefässes. Auch aus Benzol krystallisirt sie mit Krystallwasser und besonders schön in grossen, glänzenden, wasserklaren, sehr gut ausgebildeten Prismen, die über Schwefelsäure rasch verwittern, ohne übrigens völlig entwässert werden zu können. Sie schmilzt wasserhaltig bei ca. 62° und siedet bei 173°—174°; das Destillat ist flüssig und krystallisirt erst allmählich. Wasserfrei zeigt das Dimethyläthylpiperazin jedenfalls einen höheren Schmelzpunkt, sowie Siedepunkt; durch Destillation über metallisches Natrium hoffe ich dasselbe völlig wasserfrei zu erhalten und Schmelz- und Siedetemperatur der reinen Base in wasserfreiem Zustande ermitteln zu können. Sie zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und ist eine starke, zweisäurige, bisecundäre Base.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{18}N_2.2HCl$, ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer in Alkohol. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich über Schwefelsäure in kleinen, zum Theil gut ausgebildeten Kryställchen ab, welche kein Krystallwasser enthalten und in trockenem Zustande beim Erhitzen leicht und ohne jeglichen Rückstand sublimiren gleich Salmiak.

0,1203 Grm. gaben 0,1060 Grm. H_2O und 0,1955 Grm. CO_2.
0,1553 Grm. gaben 0,2114 Grm. AgCl, entsprechend 0,0521 Grm. Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{18}N_2.2HCl$:
C	44,31	44,69 %
H	9,69	9,31 „
Cl	33,55	32,96 „.

Das Platinsalz, $C_8H_{18}H_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$, löst sich sehr leicht in heissem Wasser und ist auch ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich in gut ausgebildeten glänzenden Krystallen ab von der Farbe des Kaliumbichromats, welche ihr Krystallwasser sowohl in höherer Temperatur, bei 100°—110°, als auch über Schwefelsäure leicht abgeben.

0,3818 Grm., lufttrocken, verloren über H_2SO_4, zuletzt durch Trocknen bei 110° 0,0342 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4+3H_2O$:
H_2O	8,95	8,92 %.

0,1447 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0518 Grm. Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{18}N_2 . 2HCl . PtCl_4$:
Pt	35,79	35,28 %.

Die krystallographische Untersuchung auch dieses Salzes verdanke ich Herrn Dr. A. Fock, der Folgendes darüber mittheilt.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}2059 : 1 : 0{,}6311.$

$\beta = 82° 40'.$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}\,o\,P$, $r = \{\bar{1}01\} + \breve{P}\infty$, $v = \{331\} - 3\,P$ und $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis c oder nach dem Hemidoma r und bis 2 Mm. dick und 5 Mm. lang, resp. breit. Von den Randflächen herrschen das Prisma m und die Pyramide v gleichmässig vor, während das Orthopinakoïd nur selten und dann ganz untergeordnet auftritt. Die Basis c und ebenso das Hemidoma r sind regelmässig nach einer vicinalen Querfläche gestreift und zwar derart, dass stets nur eine Fläche die Streifung zeigt, während die parallele Gegenfläche gleichmässig spiegelt. Vielleicht liegt Hemiëdrie vor.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 100° 12'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 82° 40'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 68° 15'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$= 85° 10'$	$85° 18'$
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$= 76° 9'$	$76° 15'$
$c : v = (001) : (331)$	$= 63° 38'$	$63° 48'$
$v : v = (331) : (3\bar{3}1)$	$= 87° 7'$	$87° 22'$
$v : a = (331) : (100)$	$=$ —	$51° 22'$
$v : m = (331) : (110)$	$= 21° 28'$	$21° 30'$
$v : m = (331) : (\bar{1}10)$	$=$ —	$97° 26'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Querflächen c und r treten keine optischen Axen aus.

Das Pikrat, $C_8H_{18}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung ab in gelben, glänzenden, flachen Nadeln oder zackigen Blättern, die keinen Schmelzpunkt zeigen, oberhalb 200° allmählich sich dunkler färben und bei 260° etwa ganz verkohlt sind.

0,1348 Grm. gaben 0,0562 Grm. H_2O und 0,1987 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{18}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:
C	40,13	40,00 %
H	4,59	4,00 „.

Das Dinitrosamin, $C_8H_{16}N_2\begin{cases}NO\\NO\end{cases}$, stellt man am besten so dar, dass man zu einer wässrigen Lösung, welche die Base in Form ihres Chlorhydrates und die nöthige Menge Natriumnitrit enthält, nach und nach Salzsäure zufügt. Sofort beginnt unter Trübung die Abscheidung des Nitrosamins in fester, krystallinischer Form, jedoch mit der Tendenz, sich leicht zu verflüssigen, namentlich bei schwachem Erwärmen schon die Gestalt von Oeltropfen anzunehmen, die beim Abkühlen wieder in den starren, krystallinischen Zustand übergehen. Das Dinitrosamin wird zweckmässig mit Aether aufgenommen und hinterbleibt beim Verdunsten dieses Lösungsmittels als blendend weisse Krystallmasse. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, beim Erwärmen schmilzt es unter Wasser zu einem gelblichen Oele, das allmählich bei stärkerem Erhitzen in Lösung geht und aus dieser wässrigen Lösung sich abscheidet in 1—2 Cm. langen, gezackten und gestreiften, flachen, blättrigen Nadeln, die schon bei 92° schmelzen.

0,1170 Grm. gaben 0,0833 Grm. H_2O und 0,2069 Grm. CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{16}N_2(NO)_2$:
C	48,20	48,00 %
H	7,86	8,00 „

Bis jetzt gewinnt es den Anschein, als läge in diesem Piperazin ein Körper vor mit einer dem β-Dimethylpiperazin ähnlichen Configuration, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen, die Frage noch nicht erledigt, ob aus dem Dimethyläthylpyrazin neben dieser überhaupt eine zweite isomere Base entsteht, event. mehrere isomere Körper bei der Reduction gebildet werden. Ich glaube dies heute schon bejahen zu können.

Schliesslich sei es mir an dieser Stelle noch gestattet, meines durch Fleiss und Sachkenntniss ausgezeichneten Mitarbeiters, Herrn Wilhelm Arens, zu gedenken, der leider während des Druckes dieser Abhandlung einem chronischen Leiden erliegen musste.

Kiel, März 1893.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXII. Zur Kenntniss des Papaverinäthylbromids;

von

Ad. Claus.

Die Veranlassung, auf den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand von Neuem zurückzukommen, ist durch die krystallographische Untersuchung gegeben worden, bei welcher bekanntlich die einerseits von Beckenkamp[1]), andererseits von v. Foullon[2]) vorgenommenen Bestimmungen nicht ganz zu übereinstimmenden Resultaten geführt haben. Der in dieser Beziehung sich zunächst aufdrängende Gedanke war wohl zweifellos der, dass das Bromäthyl-Additionsprodukt des nicht über das Oxalat gereinigten Papaverins — d. h. des Präparates, wie es bei der Analyse Zahlen ergiebt, die zu der Formel mit 21 C-Atomen stimmen, und wie es der Untersuchung Hüetlin's zu Grunde lag, — etwa wesentliche Verschiedenheiten in seinen krystallographischen Beziehungen gegenüber der Krystallform des aus gereinigtem Papaverin (C_{20}...) dargestellten Bromäthylatester zeigen möchte, wie es v. Foullon für seine Messungen zu Gebote stand. —

Da die von Hüetlin's Arbeit her in meiner Sammlung aufbewahrten Präparate dieser Verbindung selbstverständlich sämmtlich[4]) verwittert waren, also doch hätten umkrystallisirt werden müssen, so wurde es zunächst vorgezogen, — schon um nicht in der Menge beschränkt zu sein — beide Bromäthylate ganz von frischem darzustellen, zumal sowohl im ungereinigten

---

[1]) Zeitschr. für Kryst. 12, 161.

[2]) Wien. Mon. (1889) 10, 684.

[3]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1886.

[4]) Auch ein durch Einschmelzen in ein Rohr vor der Berührung mit der äusseren Luft bewahrter Krystall von der Grösse einer mittleren Haselnuss war auf der Oberfläche so weit verwittert, dass, wenn auch die Winkel wohl noch annähernd zu erkennen waren, doch von einer Benutzung desselben zu Messungen nicht die Rede sein konnte.

wie in (mit Oxalsäure) gereinigtem Zustand — und zwar in beiden Formen analysirt — von demselben Alkaloïd[1]), welches zu den früheren Untersuchungen benutzt worden war, mehr als reichliche Quantitäten zur Verfügung standen. — In Gemeinschaft mit Dr. Howitz, der es auf meine Veranlassung übernommen hatte, das zu den krystallographischen Untersuchungen nöthige Material für Prof. Beckenkamp zu beschaffen, bin ich dann noch einmal in der am Schluss dieser Notiz kurz zu beschreibenden Weise auf das Verhalten des Bromäthylates gegen Alkalien in der Kälte zurückgekommen. —

Die von uns ohne jede besondere Vorrichtung aus den bis zu einer gewissen Concentration eingedampften wässrigen Lösungen durch Stehenlassen über Schwefelsäure im Exsiccator bei mittlerer Zimmertemperatur wiederholt gezogenen Krystalle zeigten für beide Präparate entschieden stets denselben Habitus, wie die früher untersuchten Krystalle. Und wenn sich bei den einzelnen Bestimmungen, welche Beckenkamp an einer grösseren Anzahl der von uns in der beschriebenen Weise gezüchteten Krystalle ausführte, für die einzelnen Individuen wiederholt Differenzen — etwa innerhalb der Unterschiede, welche auch Beckenkamp's frühere und v. Foullon's Messungen zeigen, — ergaben, so kamen diese Verschiedenheiten nicht weniger bei den einzelnen Individuen desselben Präparates, wie für die beiden verschiedenartigen Präparate selbst zum Ausdruck. — Ich beschränke mich hier auf die Wiedergabe nur einer Messung, welche die vollkommenste Uebereinstimmung mit v. Foullon's Zahlen ergiebt. — Die Mittheilung Beckenkamp's lautet:

---

[1]) Dieser grössere Vorrath von Papaverin war seiner Zeit angeschafft worden in der Hoffnung, eine bestimmte Verbindung auffinden und definiren zu können, welche als Verunreinigung in dem käuflichen Alkaloïd die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes auf C_{21} für das Molekül verursachen möchte. — Obgleich damals wesentlich zu diesem Zweck mehrere hundert Gramm der käuflichen Base nach der Oxalsäurereaction verarbeitet worden sind, ist es doch nicht gelungen, neben dem Papaverin (C_{20} . . .) eine bestimmte zweite Substanz zu isoliren. Unter ziemlichen Verlusten hinterblieben schliesslich nur braune Mutterlaugen, aus denen sich auch nach längerem Stehen etwas Krystallinisches nicht mehr gewinnen liess.

„Krystallsystem: monoklin (?)
$a : b : c = 1{,}1074 : 1 : 1{,}6274.$
$\beta = 89° 32'.$

Beobachtete Formen: $c = (001)\,o\,P$, $m = (110)\infty P$, $r = (101)\breve{P}\infty$, $q = (011)\breve{P}\infty$.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthodoma r, welches meist vorherrscht. m und q sind durchgehends so ausgebildet, dass die vier zusammengehörigen Flächen gleich gross erscheinen; bald sind die Flächen von m, bald die von q grösser.

Nachstehende Tabelle giebt die beobachteten und berechneten Winkelwerthe, rechts stehen die entsprechenden Werthe v. Foullon's.

	Messung:	Berechnung:	v. Foullon:
c : r (001) : (101)	54° 46′	—	54° 52′ (bm)
m : q ($\bar{1}10$) : (011)	51° 20′	—	51° 29′ (ld)
q : r (011) : (101)	72° 5′	—	71° 41′ (dm)
r : m (101) : ($1\bar{1}0$)	56° 35′	56° 35′	56° 41′ (ml)
c : q (001) : (011)	57° 58′	57° 46′	57° 25′ (db).“

„Abgesehen davon, dass die Winkelwerthe vollständig innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze übereinstimmen, ist auch die Flächenbildung dieser Krystalle genau dieselbe, wie bei den von v. Foullon gemessenen, sodass an der Identität derselben kein Zweifel sein kann.“

Inzwischen hatte Beckenkamp von dem aus nicht-gereinigtem Papaverin dargestellten Bromäthylat verwitterte Krystalle zum Umkrystallisiren benutzt und zwar die Krystallisation durch langsames Verdunsten der Lösung im Keller vor sich gehen lassen. Die Untersuchung der unter diesen Umständen erhaltenen Krystalle lieferte folgendes Resultat:

„Krystallsystem: triklin.
$a : b : c = 1{,}1883 : 1 : 0{,}8811.$
$\alpha = \gamma = 90°,\quad \beta = 75° 31'.$

Beobachtete Formen:
$c = (001)\,o\,P$, $m = (110)\infty P'$, $n = (1\bar{1}0)\infty P'$, $a = (100)\infty P\bar{\infty}$,
$o = (11\bar{1})P$, $x = (1\bar{1}\bar{1})P$, $u = (111)P'$, $v = (1\bar{1}1)'P$.“

„Der Habitus ist entweder prismatisch nach der c-Axe, und dann hat derselbe meist durchaus monoklinen Charakter, oder tafelförmig nach n; bei dem letzteren Habitus fehlen entweder die Flächen u, v, a ganz, oder treten doch bedeutend zurück.

Es wurden gemessen:	Berechnet:
a : c = (100) : (001) = 75° 31′	—
a : m = (100) : (110) = 49° 0′	—
c : x = (001) : ($\bar{1}11$) = 53° 50′	—
m : c = (110) : (001) = 80° 40′	80° 33′

	Gemessen:	Berechnet:
x : o = (1̄11) : (1̄1̄1)	= 77° 20′	76° 16′
a : o = (100) : (11̄)	= —	69° 9′
a : u = (100) : (111)	= —	52° 28′
c : u = (001) : (111)	= 42° 45′	43° 15′
u : x = (111) : (1̄11)	= —	58° 23′
n : o = m : x = (110) : (1̄11)	= 76° 30′	76° 33′
u : v = (111) : (11̄1)	= —	63° 14′
m : o = (110) : (11̄1)	= 46° 29′	45° 37′
m : u = (110) : (111)	= 37° 48′	37° 18′.“

„Die Schwankung derselben Kantenwinkel an verschiedenen Krystallen war eine recht beträchtliche, sie betrug sogar zuweilen mehrere Grade. Es war daher geometrisch nicht möglich, eine Abweichung im triklinen Sinn von der monoklinen Symmetrie nachzuweisen. Aber trotzdem ist das trikline System dieser Krystalle wegen der Flächenbeschaffenheit und des optischen Verhaltens unzweifelhaft. n ist immer, x zuweilen parallel der Combinationskante n x gestreift; m und o sind immer glatt. Die Auslöschung geht auf m ungefähr parallel der Kante m n, auf n ist sie gegen dieselbe Kante etwa 11° geneigt.“

Als dann weiter mit den Lösungen des aus gereinigtem Papaverin dargestellten Bromäthylates Krystallisationen unter den zuletzt beschriebenen Umständen durch langsames Eindunsten im Keller vorgenommen wurden, wurden genau dieselben triklinen Krystalle erhalten, deren Bestimmung im Vorstehenden gegeben ist. Und damit ist denn ganz zweifellos nachgewiesen, dass es für die Krystallform des Bromäthylates ohne jeden Einfluss ist, ob dasselbe aus dem nicht gereinigten Papaverin, dessen Zusammensetzung der Formel C_{21} ... entspricht, oder aus dem über das Oxalat gereinigten Alkaloïd der Formel C_{20} ... dargestellt wird.

Ob das Papaverinäthylbromid wirklich dimorph, monoklin und triklin krystallisirt, oder ob die bisher als monoklin bezeichneten Krystalle nur einen anderen Habitus der zuletzt beschriebenen triklinen Form repräsentiren, das muss vorläufig noch unentschieden bleiben, indess setzt Prof. Beckenkamp die Untersuchung fort.

Versetzt man die nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen des Papaverinäthylbromids in der Kälte mit 10—20-procentiger Natronlauge, so nimmt man auf Zusatz eines jeden

Tropfens der Lauge das Eintreten einer gelben Trübung wahr, die beim Schütteln so lange wieder verschwindet, bis ein gewisser (von den Concentrationsverhältnissen abhängiger) Ueberschuss des Alkalis erreicht ist. Von da an bildet sich ein bleibender, intensiv gelber Niederschlag, der bei günstigen Concentrationsumständen als klumpige, dicke, aus undeutlichen, halbweichen Krystallen bestehende Masse schliesslich die ganze Reactionsflüssigkeit zu einem dunkelcitrongelben Magma gestehen macht. Giesst man auf diesen Brei die nöthige Menge — je nachdem das gleiche oder doppelte Volum — kaltes Wasser, so löst sich Alles wieder ganz klar, aber zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Schüttelt man nun diese farblose wässrige Lösung mit Aether, so erhält man eine wieder intensiv gelbe ätherische Lösung, welcher nach ihrer Trennung von der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit reinem Wasser von diesem wieder Alles unter vollständigem Verschwinden einer jeden Spur gelber Färbung entzogen wird. Wird dieser wässrigen Lösung, die intensiv alkalisch reagirt, eine verhältnissmässig geringe Menge Alkali zugesetzt, so geht wieder die gelbe Verbindung in den Aether über und ertheilt ihm die alte intensiv gelbe Farbe. —

Offenbar liegen hier zwei Formen einer Base vor, von denen die eine farblos, in Wasser löslich, in Aether unlöslich ist und durch Alkalien (unter Wasserentziehung?) in die andere, in Aether lösliche, gelbe Form übergeführt wird, welche durch Wasser wieder in die erste Form übergeht.

Dass sich das in der That so verhält, geht auch aus folgenden Erscheinungen hervor.

Dunstet man die gelbe ätherische Lösung, wie man sie übrigens auch direct erhält, wenn man wässrige Lösungen des Papaverinbromäthylates mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausschüttelt, zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelbes, soweit unsere Erfahrungen bis jetzt reichen, nicht fest werdendes Oel, das sich in reinem Wasser mit intensiver alkalischer Reaction zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Wird diese wässrige Lösung ganz zur Trockene eingedunstet, so hinterbleibt auch bei Zimmertemperatur, nicht nur auf dem Wasserbad, wieder das gelbe Oel. Geschieht die Concentration

der wässrigen Lösung der Base aber derart, dass eine Ausscheidung ohne Trockenwerden erfolgt, dann erhält man blassgelbe, fast farblose Krystalle[1]), die beim Trocknen wieder in das gelbe, in Aether lösliche Oel übergehen, als solche dagegen in Aether unlöslich sind.

Leitet man durch die farblose, stark alkalisch reagirende Lösung Kohlensäure, so nimmt die alkalische Reaction ab, aber Kohlensäure ist in der Lösung nicht nachzuweisen. Durch Neutralisiren mit anderen Säuren wird aus beiden Basenformen jeweils dasselbe Salz, das identisch ist mit dem entsprechenden Alkylat, gebildet. —

Wird die wässrige Lösung des Bromäthylates mit Silberoxyd zersetzt, so giebt, wie schon früher erwähnt, die stark alkalische Lösung des entstandenen Ammoniumhydroxydes nichts an Aether ab. Offenbar enthält diese so erhaltene Lösung — abgesehen von gewissen, bei der Silberoxydreaction, wie es scheint, ausserordentlich gern entstehenden und Rothfärbung bedingenden Oxydationsprodukten — dieselbe Base, wie die oben beschriebene, farblose, wässrige Lösung; wenigstens zeigt sie das gleiche Verhalten gegen Kohlensäure und giebt auch sofort auf Zusatz von etwas Alkali an Aether das gelbe Oel ab.

Wenn es nach dem Gesagten kaum zweifelhaft sein kann, dass ich jetzt endlich das so lange vergeblich gesuchte Ideal von quaternären Ammoniumbasen gefunden habe, an denen sich der Uebergang der einen, in Wasser löslichen Form — als Ammoniumhydroxyd — in die andere, in Aether lösliche Form — als Alkylenammonium — direct, vorwärts und rückwärts, geradezu von selbst vor Augen führt, so hoffe ich, mit diesem Material zugleich in der Lage zu sein, auch den Unterschied in der Zusammensetzung dieser beiden Formen von Ammoniumbasen, sowie ich ihn von jeher, entsprechend den oben gebrauchten Bezeichnungen, aufgefasst habe, direct auf analytischem Wege beweisen zu können. — Natürlich behalte ich mir vor, auch andere Alkylate des Papaverins in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen.

In gewissem Sinne könnte es auffallend erscheinen, dass

[1]) Diese Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und werden aus dieser Lösung durch Aether wieder krystallinisch ausgeschieden.

bisher Niemand dazu gekommen ist, die Einwirkung der Alkalien in der Kälte auf die Alkylate des Papaverins zu untersuchen, denn in der That bewirkt schon Ammoniak in ziemlich verdünnter Lösung die Zersetzung, die man freilich, da kein Niederschlag entsteht, nicht direct wahrnimmt, die aber sofort beim Schütteln mit Aether durch die intensive Gelbfärbung desselben in Erscheinung tritt. In diesem Verhalten seiner Alkylate steht das Papaverin im vollsten Gegensatz zu den Chinaalkaloïden und zu dem Narceïn, deren Halogenalkylate bekanntlich erst bei anhaltendem Kochen von den wässrigen Alkalien verseift werden. Und da ich damals direct im Anschluss an die Untersuchungen eben dieser Alkaloïde das Studium der Alkylate des Papaverins veranlasst hatte, so wird man verstehen, wie es kam, dass auch auf die letzteren die Einwirkung der Alkalien sogleich bei höherer Temperatur vorgenommen wurde, umsomehr als, wie aus dem oben Gesagten ersichtlich ist, in verdünnten Lösungen die Einwirkung der Alkalien in der Kälte für sich nicht in Erscheinung tritt, also nicht unmittelbar wahrnehmbar ist.

Werden die Lösungen des Papaverinäthylbromids mit den wässrigen Alkalien gekocht, so tritt nur sehr langsam Veränderung und Verharzung der Base ein. Auch nach mehrstündigem Kochen besteht das nun in Form eines dunkelrothen resp. braunen Harzes abgeschiedene Produkt im Wesentlichen noch aus der oben beschriebenen Ammoniumbase in ihren zwei Formen, und es lässt sich aus demselben beim Behandeln mit Bromwasserstoff das krystallisirte Bromäthylat, je nachdem die Verharzung weniger oder mehr vorgeschritten war, leichter oder weniger leicht wieder erhalten. In dieser Beziehung muss ich den Angaben Goldschmiedt's und Stransky's nach unseren jetzigen Erfahrungen durchaus Recht geben und ich freue mich hinzufügen zu können, dass auch die zum Theil recht auffallend erscheinenden Widersprüche in den Beobachtungen dieser Chemiker — wie z. B. dass Goldschmiedt[1]) dieselbe Base in Aether unlöslich findet, die Stransky als in Aether leicht löslich beschreibt — in der That nur scheinbar sind und gerade in dem oben Ausgeführten ihre ein-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **40**, 478. — Wien. Mon. **9**, 753 u. **10**, 679.

fache Erklärung erhalten haben. — Was die von Hüetlin erhaltenen Produkte anbetrifft, so entstehen, wie wir uns überzeugt haben, derartige unhandliche, durchaus verharzte Substanzen erst nach sehr lange anhaltendem Erhitzen der alkalischen Reactionsgemische. Offenbar können dieselben aber heute, nachdem nachgewiesen ist, dass die Papaverinalkylate von den Alkalien schon in der Kälte sofort und glatt umgesetzt werden, nicht mehr als directe und einfache Verseifungsderivate des Bromäthylates angesehen werden, wie das wohl eine gewisse Berechtigung haben mochte, solange man der Meinung war, die Verseifung dieser Alkylate durch Alkalien erfolge überhaupt nur bei anhaltendem Erhitzen und könne daher nur unter gleichzeitiger Verharzung erreicht werden. Vielmehr müssen diese Substanzen jetzt als Produkte tiefer gehender Zersetzung erscheinen und können als solche, insofern sie nicht mehr den Ausgangspunkt für Constitutionsableitungen zu bilden vermögen, ein Interesse kaum mehr beanspruchen.

Natürlich ist mit diesen Beobachtungen auch die frühere, von mir aus der unrichtigen Voraussetzung über den Vorgang der Verseifung abgeleitete Schlussfolgerung hinfällig geworden, dass in Betreff der Verseifung seiner Alkylate durch Alkalien das Papaverin in dem gleichen Sinne functionire, wie es für die Chinaalkaloïde, füs das Narcëin und vor Allem für das Isochinolin festgestellt ist. — Nachdem bekanntlich durch die Untersuchungen Goldschmiedt's der genetische Zusammenhang zwischen Papaverin und Isochinolin experimentell nachgewiesen ist, konnte man diese Schlussfolgerung bisher sogar als eine ganz besonders plausible und wahrscheinliche bezeichnen. In der That aber hat, wie oben gezeigt, das Experiment bewiesen, dass die Verseifung der Papaverinalkylate nicht im Sinne der Isochinolinreaction verläuft, d. h. nicht zu in Aether löslichen, tertiären Alkylenbasen führt, die sich durch die vollständige Verschiedenheit ihrer Salze von den isomeren Alkylaten charakterisiren, sondern dass die Papaverinalkylate im Gegentheil die Chinolinreaction in ausgesprochener Weise geben, nämlich quaternäre Alkylen-Ammoniumbasen liefern, welche

nicht nur Salze bilden, die mit den Alkylaten identisch sind, sondern welche sogar direct durch Wasseraufnahme in die Ammoniumhydroxyde übergehen.

Wenn mit dieser Art der Auffassung und Darstellung dieser Reactionen der thatsächliche genetische Zusammenhang von **Isochinolin** und **Papaverin** in einem gewissen Widerspruch zu stehen scheinen könnte, so ist das in der That doch nur scheinbar. Denn nachdem wir an einer ganzen Reihe von Beispielen der Chinolinreihe und kürzlich auch für das Isochinolin[1]) nachgewiesen haben, wie gerade in Bezug auf die Verseifung ihrer Alkylate die Functionen der Stickstoffatome dieser Basen durch das Vorhandensein bestimmter, unter Umständen an sich ganz geringfügig erscheinender Complicationen in der Zusammensetzung in geradezu erstaunlicher Weise modificirt, ja sogar, wenn ich mich so ausdrücken darf, ins Gegentheil umgekehrt werden können, wird die Vorstellung kaum einer besonderen Erläuterung bedürfen, dass auch in dem ziemlich complicirten Molekül des Papaverins charakteristische Bindungsbeziehungen vorhanden sind, welche das seinen sonstigen Relationen nach (ähnlich oder ganz gleich) wie im Isochinolin gebundene Stickstoffatom nicht einfach als solches zur Geltung kommen lassen, sondern ihm für bestimmte Reactionen die Wirkungsweise verleihen, welche dem Stickstoff des einfachen Chinolinmoleküles eigen ist. —

Auf die specielle Annahme, dass eben der Vorgang, in welchem der Uebergang des Isochinolins in ein tertiäres Alkylenderivat bestehend anzusehen ist, im Papaverin wegen seiner Constitution überhaupt nicht oder nicht mehr statthaben kann, gedenke ich in nächster Zeit ausführlicher zurückzukommen. Jedenfalls möchte ich dazu noch weitere Ergebnisse der mit Isochinolin und mit den Chinaalkaloïden bereits in Ausführung befindlichen Untersuchungen abwarten.

Freiburg i. B., April 1893.

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 437.

Ueber Homoterephtalsäure;

von

M. Fileti und G. Baldracco.

Im Jahre 1890 veröffentlichte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Basso[1]) die Darstellung der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure durch Oxydation mit Salpetersäure; es wurde aber damals übersehen, dass einige Monate früher eine Homoterephtalsäure als letztes Produkt der Verseifung von p-Cyanbenzylcyanid $CN.C_6H_4.CH_2CN$ von Mellinghoff[2]) erhalten worden war.

Diese Säure sollte natürlich mit der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH_2COOH$ identisch sein, da in letzterer das Isopropyl mit grösster Wahrscheinlichkeit in Carboxyl übergeht. Die Amide beider Säuren zeigen in der That dieselben Schmelzpunkte; die Säure von Mellinghoff schmilzt aber bei 285°—288°, während die Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure bei 237° schmilzt, indem sie theilweise sublimirt. Einem solchen Unterschied gegenüber sahen wir uns veranlasst, um die Frage nach der Identität beider Säuren zu erledigen, die Homoterephtalsäure aus p-Cyanbenzylcyanid darzustellen.

Wir haben daher p-Tolunitril nach dem Sandmeyer'schen Verfahren und den Baeyer'schen Angaben[3]) dargestellt; dasselbe wurde durch Chlorirung in das entsprechende p-Cyanbenzylchlorid übergeführt, und aus dem letzteren, nach den Angaben von Mellinghoff, das p-Cyanbenzylcyanid $CN.C_6H_4.CH_2CN$ erhalten.

Um die Homoterephtalsäure zu gewinnen, handelte es sich darum, das p-Cyanbenzylcyanid zu verseifen, und wir haben zu diesem Zwecke einige Versuche angestellt, aus welchen sich ergab, dass die Verseifung nur langsam und unvollständig vor sich geht, wenn man das Cyanid mit Salzsäure am Rückflusskühler kocht, während sie leichter und ganz vollständig geschieht, wenn man das p-Cyanbenzylcyanid in geschlossenem

[1]) Fileti u. Basso, Gazz. chim. 21, 61.
[2]) Ber. 22, 3207. [3]) Das. S. 2178.

Rohre mit rauchender Salzsäure auf 130°, vier Stunden lang ungefähr, erhitzt.

Wir haben also auf letztere Weise das Cyanid verseift und das entstandene Produkt aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz besteht aus zwei Theilen: der eine kleinere ist in Wasser sehr wenig löslich, der andere bildet den Hauptbestandtheil, löst sich ziemlich leicht in Wasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in nicht ganz deutlichen Krystallen ab.

Dieser letzte Theil wurde mit der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure identisch gefunden; er schmilzt bei 237°, trotzdem ihm kleine Mengen des wenig löslichen Theiles beigemengt sind, die auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser oder aus verdünntem Alkohol nicht völlig zu entfernen sind. Man erhält die Substanz fast ganz rein, wenn man dieselbe in viel kochendem Wasser löst und die erkaltete Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volum langsam verdampft; aber auch nach diesem Verfahren bleiben immer mit der Homoterephtalsäure Spuren der wenig löslichen Substanz beigemengt zurück, die, wie man mit dem Mikroskop sehen kann, an den Krystallen der Homoterephtalsäure haften. Die Anwesenheit dieser Spuren der wenig löslichen Substanz, deren Zusammensetzung sehr nahe jener der Homoterephtalsäure liegt, hat jedoch keinen merklichen Einfluss auf das Ergebniss der Analyse, welche auch in diesem Falle zu der für die Homoterephtalsäure verlangten Formel $C_9H_8O_4$ führt.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser immer bei 237°—238°, was ihre Identität mit der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure bestätigt; der einzige Unterschied von der letzteren Säure ist daher das geringere Krystallisationsvermögen, das wahrscheinlich von der Anwesenheit der Spuren obiger Substanz abhängt.

Herr Prof. La Valle (in Messina) hatte die Liebenswürdigkeit, den krystallographischen Vergleich beider Säuren auszuführen, worüber wir ihm sehr verpflichet sind. Er theilte uns mit, dass, obwohl beide Substanzen nicht mit dem Goniometer messbar waren, doch dieselben optisch identisch sind und wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören.

Aus der Homoterephtalsäure aus p-Cyanbenzylcyanid wurde das Baryumsalz dargestellt; dasselbe enthält wie das entsprechende Baryumsalz der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure 1 Mol. Krystallwasser, das, wie in letzterem Salze, nur oberhalb 150° abgeht.

0,4986 Grm. Substanz verloren bei 220° 0,0313 Grm. Wasser und gaben 0,3439 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6O_4Ba+H_2O$:
H_2O	6,27	5,40 %
Ba	40,57	41,14 „.

Um einen weiteren Beweis für die Identität beider Säuren zu bringen, wurde die Homoterephtalsäure aus p-Cyanbenzylcyanid nitrirt; das so erhaltene Nitroderivat ist sehr gut krystallisirt, schmilzt bei 222°—223° und ist ganz identisch mit der Nitrohomoterephtalsäure, die der Eine von uns mit Cairola[1]) dargestellt hat.

Die Homoterephtalsäure aus p-Cyanbenzylcyanid ist demnach identisch mit der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure und schmilzt bei 237°—238° und nicht bei 285°—288°, wie früher von Mellinghoff angegeben.

Als Darstellungsmethode der Homoterephtalsäure ist jedenfalls die Oxydation der Homocuminsäure vorzuziehen, da nach diesem Verfahren ein sehr gutes Produkt und vortheilhafte Ausbeuten erhalten werden (aus 5 Grm. Homocuminsäure gewinnt man 4 Grm. Homoterephtalsäure).

Die in Wasser wenig lösliche Substanz, welche bei der Verseifung des p-Cyanbenzylcyanids mit Salzsäure in sehr geringer Menge entsteht, stellt ein krystallinisches Pulver dar und schmilzt bei 281°. Die Menge desselben, die wir nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten, war kaum zu einer Analyse hinreichend, aus der sich ergab, dass sie 63,87% Kohlenstoff und 5,79% Wasserstoff enthält. Dieser Analyse nach würde die Substanz etwas mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als die Formel der Homoterephtalsäure verlangt (60,00% C, 4,44% H); wir können dies jedoch nicht behaupten, da wir der Reinheit des Präparates nicht ganz gewiss sind.

Turin, Universitätslaboratorium, im März 1893.

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 563.

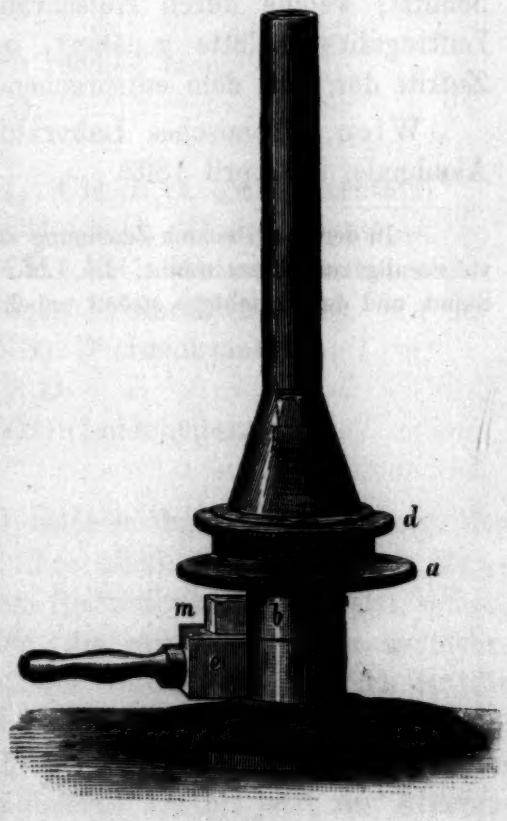
Zur Frage der Laboratoriums-Brenner;

von

Nic. Teclu.

Zum Zwecke bequemerer Handhabung meines in diesem Journal [2] Bd. 45, S. 281 beschriebenen Brenners habe ich denselben mit einer Vorrichtung versehen, welche die gleichzeitige Regulirung der Luft- und Leuchtgas-Zufuhr ermöglicht.[1])

In der folgenden Zeichnung ist diese Neuerung ersichtlich gemacht.



Die Luftregulirungsplatte *a*, welche bei meinem Brenner einer Schraubenmutter entspricht, die auf der schraubenspindelförmigen Leuchtgasausströmungsröhre beweglich ist, steht hier mit dem Ringe *b* in Verbindung, welcher, auf dem cylindrischen Fusse des Brenners gleitend, den Bewegungen der Luftregulirungsplatte folgt.[2]) An diesem Ringe befindet sich ein Ansatzstück *m*, dessen unterer Theil cylindrisch geformt ist und in der Horizontalrichtung eine Bohrung besitzt; der Cylinder selbst dringt luftdicht quer in die Leuchtgaseinströmungsröhre. Je nach der Stellung der Luftregulirungsplatte wird die Bohrung des Cylinders ganz oder

---

[1]) Dieser Brenner wird ebenfalls von Franz Hugershoff in Leipzig (gesetzlich geschützt) geliefert.

[2]) Jene Theile des Brenners, welche durch den Regulirungs-Mechanismus bald bedeckt, bald bloss gelegt werden, sind verzinnt.

theilweise mit der Oeffnung der Leuchtgaseinströmungsröhre zusammenfallen, und das Leuchtgas unbehindert, oder nur zum Theil in den Brenner strömen können; unter Umständen wird durch diese Vorrichtung das Leuchtgas auch vollständig abgesperrt.

Dieser Einrichtung entsprechend, wird das Leuchtgas stets mit der möglichst heissesten Flamme von, innerhalb der gegebenen Grenzen, beliebiger Grösse verbrannt; für den Fall jedoch, als eine dieser Flammen eine andere Flammenbeschaffenheit erhalten soll, wird die am untersten Rande des konischen Theiles des Brenners angebrachte Schraubenmutter e benutzt, welche durch Aufschrauben oder Zuschrauben der Luftregulirungsplatte genähert, oder entfernt wird und den Zutritt der Luft dem entsprechend regulirt.[1])

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im April 1893.

---

[1]) In der vorstehenden Zeichnung ist die Schraubenmutter des Konus vollständig zurückgeschraubt; die Luftregulirungsplatte hat den tiefsten Stand, und das Leuchtgas strömt unbehindert in den Brenner.

Zur Kenntniss der Xanthinkörper;

von

Paul Balke.

Ueber das Wesen und die Verbreitung der Xanthinkörper ist bisher noch verhältnissmässig recht wenig bekannt, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass dieselben, wenn auch fast überall im Thier- und Pflanzenorganismus verbreitet, sich doch immer nur in sehr spärlicher Menge finden und das Material daher ein sehr kostbares ist.

Zu den Xanthinkörpern rechnet man:

1. Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$.
2. Xanthin $C_5H_4N_4O_2$.
3. Heteroxanthin $C_5H_3.(CH_3)N_4O_2$ (Methylxanthin).
4. Paraxanthin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (Dimethylxanthin.)
5. Theobromin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (Dimethylxanthin).
6. Caffein $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$ (Trimethylxanthin).
7. Guanin $C_5H_4N_4.(NH).O$ (Imidoxanthin).
8. Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$.
9. Adenin $C_5H_4N_4.(NH)$ (Imidohypoxanthin).
10. Carnin $C_7H_8N_4O_3$.

Herr Prof. Drechsel hatte beobachtet, dass einige der Xanthinkörper, wenn man ihre alkalische Lösung mit Fehling'scher Lösung und einem Reductionsmittel versetzt, weisse, flockige Niederschläge bilden, die wohl als Kupferoxydulverbindungen derselben aufzufassen waren. Bekanntlich ist für die Harnsäure eine ähnliche Reaction schon festgestellt worden; eine ebensolche zeigt auch das Kreatinin, während Kreatin dieselbe erst beim Kochen liefert. Da bis jetzt zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung der Xanthinkörper fast ausschliesslich nur die Silberverbindungen benutzt werden, so war es nicht uninteressant, auf das Studium obiger Kupferverbindungen etwas näher einzugehen und zu untersuchen, ob dieselben vielleicht in gleicher Weise wie die Silberverbindungen zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung der Xanthinkörper geeignet seien.

Da das Guanin von den Xanthinkörpern noch das am leichtesten zugängliche Material ist, so wurden die Untersuchungen vor Allem an diesem vorgenommen; wir werden im Laufe der Untersuchung sehen, dass sich die bei dem Guanin gefundenen Verhältnisse in ähnlicher Weise fast bei allen übrigen Xanthinkörpern zeigen.

I. Darstellung, Eigenschaften und Theorie der Kupferoxydul-Verbindungen der Xanthinkörper.

A. Guanin.

Wenn man Guanin in wenig Natronlauge löst, die mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Reductionsmittel versetzt — bei diesen Versuchen wurde fast ausschliesslich salzsaures Hydroxylamin angewendet, da auf diese Weise das Hinzufügen einer neuen organischen Substanz am besten umgangen wird — und nun Fehling'sche Lösung tropfenweise unter Umschütteln zusetzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag; ein Ueberschuss von Fehling'scher Lösung giebt sich in dem Auftreten des gelbrothen Kupferoxyduls zu erkennen. Leider zeigte sich nun, dass diese weissen Niederschläge an der Luft nicht beständig sind, sondern nach einiger Zeit eine grünliche Farbe annehmen. Es ist daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden, diese Niederschläge aus der Lösung zu isoliren; einigermassen kann man diese Veränderung des Niederschlages umgehen, wenn man das Auswaschen desselben nicht auf dem Filter vornimmt, sondern den Niederschlag sich nach der Fällung absetzen lässt und dann durch Dekantation auswäscht, bis das Waschwasser nur noch geringe Spuren von Alkali aufweist. Bei diesem Auswaschen durch Dekantation fand sich, dass das Waschwasser, als es schon ziemlich alkalifrei war, eine Trübung annahm, ja bei weiterem Auswaschen bildete der ganze Niederschlag eine kolloide Lösung. Durch Hinzufügen von einem Salze konnte der Kupferniederschlag aus seiner kolloiden Lösung wieder ausgefällt werden. Infolge dessen wurde nunmehr das Auswaschen nicht mehr mit reinem Wasser, sondern mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron vorgenommen. Wenn das Waschwasser nicht

mehr alkalisch reagirte, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und das Natriumacetat durch Auswaschen mit Alkohol entfernt. Die so erhaltenen Niederschläge vom Guanin stellen nach dem Trocknen ein mehr oder minder zeisiggrünes Pulver dar, während die ursprünglichen Kupferoxydulniederschläge des Guanins voluminös und milchweiss sind und in ihrem Aussehen sehr an das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd erinnern.

Ich stellte diese Kupferverbindung des Guanins unter verschiedenen Bedingungen dar und lasse die Beschreibung der einzelnen Präparate folgen.

Präparat 1. Dasselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Fehling'scher Lösung auf eine alkalische Guaninlösung, welche mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt war. Hier sowohl, wie bei allen anderen Darstellungen der fraglichen Kupferverbindungen, wurde darauf gesehen, dass das Alkali im Ueberschuss vorhanden war zur Zersetzung des salzsauren Hydroxylamins. Die Reduction geht in der Kälte vor sich. Der Niederschlag nahm beim Auswaschen allmählich eine blaugrüne Färbung an.

Die Analyse dieses Präparates ergab:

1. 0,0945 Grm. Substanz lieferten 0,0152 Grm. H_2O, 0,0797 Grm CO_2 und 0,0426 Grm. CuO, entsprechend 1,79% H, 23,01% C und 35,97% Cu.

2. 0,1294 Grm. Substanz lieferten 0,0230 Grm. H_2O, 0,1075 Grm. CO_2 und 0,0591 Grm. CuO, entsprechend 1,98% H; 22,66% C und 36,42% Cu.

3. 0,1027 Grm. Substanz lieferten nach Dumas 23,6 Ccm. N bei 20° und 744 Mm., entsprechend 26,34% N.

4. 0,0857 Grm. Substanz lieferten 20,1 Ccm. N bei 22° und 738,6 Mm., entsprechend 26,36% N.

	Berechnet für $C_5H_5N_5O.Cu_2O$:	Gefunden: 1. 3.	2. 4.	Berechnet für $2C_5H_5N_5O.Cu_2O.CuO$:
C	20,41	23,01	22,66	22,88 %
H	1,70	1,79	1,98	1,91 „
N	23,81	26,34	26,36	26,69 „
Cu	43,19	35,97	36,42	36,36 „
O	10,88	—	—	12,20 „
	99,99			100,04 %.

Präparat 2. Dasselbe entstand ebenfalls wieder bei der Einwirkung von Fehling'scher Lösung auf eine alkalische Guaninlösung, welche salzsaures Hydroxylamin als Reductions-

mittel enthielt; dieser Niederschlag wurde möglichst unter Luftabschluss in einem eigens dazu construirten Apparate in einer Wasserstoffatmosphäre ausgewaschen und getrocknet. Das Präparat zeigte eine graue Farbe und veränderte sich nach dem Trocknen an der Luft nicht im Geringsten.

Die Analyse dieses Präparates ergab:

1. 0,2088 Grm. Substanz gaben 0,0338 Grm. H_2O, 0,1640 Grm. CO_2 und 0,1053 Grm. CuO, entsprechend 1,88% H, 22,28% C und 39,64% Cu.

2. 0,1942 Grm. Substanz gaben 0,0355 Grm. H_2O, 0,1616 Grm. CO_2 und 0,0946 Grm. CuO, entsprechend 2,03% H, 22,69% C u. 38,97% Cu.

3. Durch Glühen von 0,2035 Grm. Substanz im Porzellantiegel wurden erhalten 0,0990 Grm. CuO, entsprechend 38,87% Cu.

4. 0,1875 Grm. Substanz gaben nach Dumas 46,5 Ccm. N bei 24° und 713 Mm., entsprechend 26,96% N.

	Berechnet für $C_5H_5N_5O.Cu_2O$:	Gefunden: 1. 3.	2. 4.	Berechnet für $3C_5H_5N_5O.2Cu_2O.CuO$:
C	20,41	22,28	22,69	21,99 %
H	1,70	1,88	2,03	1,88 „
N	23,81	26,96	—	25,66 „
Cu	43,19	38,87	38,97	38,79 „
O	10,88	—	—	11,72 „
	99,99			99,99 %.

Präparat 3. Dasselbe wurde dargestellt, indem eine alkalische Guanin-Lösung mit Fehling'scher Lösung gemischt und auf ca. 90° erwärmt wurde; zu der heissen Lösung wurde dann tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von Traubenzucker gesetzt. Der Niederschlag nahm beim Auswaschen eine grünliche Färbung an.

Die Analyse dieses Präparates ergab:

1. 0,1736 Grm. Substanz lieferten 0,0313 Grm. H_2O, 0,1304 Grm. CO_2, entsprechend 2% H und 20,44% C.

2. 0,1902 Grm. Substanz lieferten 0,0295 Grm. H_2O, 0,1435 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. CuO, entsprechend 1,73% H, 20,58% C und 39,44% Cu.

3. 0,1544 Grm. Substanz lieferten beim Glühen im Porzellantiegel 0,0759 Grm. CuO, entsprechend 39,23% Cu.

	Berechnet für $C_5H_5N_5O.Cu_2O$:	Gefunden: 1. 3.	4.
C	20,41	20,44	20,58 %
H	1,70	2,00	1,73 „
N	23,81	—	—
Cu	43,19	39,23	39,44 „
O	10,88	—	—
	99,99		

Die erhaltenen Analysenwerthe der drei auf verschiedene Weise dargestellten Präparate stimmen nicht mit einander überein; die Schwankungen sind am auffallendsten bei dem Kupfergehalte. Im Vergleiche zu dem berechneten Werthe für das Kupfer in der Verbindung $C_5H_5N_5O.Cu_2O$ ist der gefundene Kupfergehalt immer zu niedrig. Um diese Erscheinung zu erklären, muss man sich zwei Thatsachen vor Augen halten; nämlich erstens, dass Kupferoxydulniederschläge an der Luft oxydirt werden, zweitens, dass die Xanthinkörper, wenn man ihre Lösungen mit Kupferacetat versetzt, blaugrüne bis zeisiggrüne, unlösliche Kupferoxydverbindungen zu bilden vermögen. Bei Präparat 2, das unter Luftabschluss dargestellt wurde und dessen Zusammensetzung also derjenigen des ursprünglichen Niederschlages noch am nächsten steht, sind auf ca. 3 Mol. Guanin 5 Atome Kupfer enthalten; bei Präparat 1, das bei Luftzutritt dargestellt wurde und bei welchem also die Oxydation schon weiter vorgeschritten war, kommen auf 2 Mol. Guanin 3 Atome Kupfer. Die reine Kupferoxydulverbindung des Guanins müsste auf 1 Mol. Guanin 2 Atome Kupfer enthalten. Stellen wir diese verschiedenen Werthe zusammen, so ergiebt sich das Verhältniss von

	Guanin : Kupfer
bei $C_5H_5N_5O.Cu_2O$	= 1 : 2 = 6 : 12
bei Präparat 2 . .	= 3 : 5 = 6 : 10
bei Präparat 1 . .	= 2 : 3 = 6 : 9
bei $C_5H_5N_5O.CuO$	= 1 : 1 = 6 : 6.

Man sieht, diese Verhältnisse nähern sich immer mehr dem Verhältniss 6 : 6 = 1 : 1, d. h. dem Verhältniss von Guanin zu Kupfer, welches wir in der Kupferoxydverbindung des Guanins [$C_5H_5N_5O.CuO$] haben. Auf Grund dieser Betrachtungen kann man also annehmen, dass der ursprüngliche Niederschlag, der sich leider nicht rein isoliren lässt, die Zusammensetzung [$C_5H_5N_5O.Cu_2O$] hat. Wenn derselbe aber längere Zeit in der alkalischen Lösung mit der Luft in Berührung bleibt, so tritt allmählich Oxydation ein:

$$[C_5H_5N_5O.Cu_2O] + O = [C_5H_5N_5O.CuO] + CuO.$$

Ein Theil des Kupfers geht als Kupferoxyd in Lösung, während die unlösliche Kupferoxydverbindung des Guanins zurückbleibt. Die obigen Präparate sind daher Gemische

von Kupferoxyd- und Kupferoxydulverbindungen des Guanins; die grünliche Färbung, welche dieselben während ihrer Darstellung angenommen haben, rührt von der zeisiggrünen Farbe der beigemengten Kupferoxydverbindung her. Es ist übrigens interessant, dass diese Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper, wenn man sie in verdünntem Ammoniak, dem noch etwas Ammoniumnitrat beigemengt ist, suspendirt und einen kräftigen Luftstrom während mehrerer Stunden hindurchleitet, sich zuerst grün färben, indem sie in Kupferoxydverbindungen übergehen, sich dann aber allmählich vollständig lösen[1]), (bis auf das in Ammoniak unlösliche Guanin); man kann, nach Analogien zu schliessen[1]), annehmen, dass diese scheinbare Lösung des Niederschlages eine Zersetzung in Kupferoxyd und den betreffenden Xanthinkörper bezeichnet, welche Bestandtheile beide (mit Ausnahme des Guanins) in Ammoniak löslich sind. Dass die Oxydation dieser Niederschläge während ihrer Darstellung nur durch das vorhandene Alkali und Wasser bedingt war, geht daraus hervor, dass sich das unter Luftabschluss dargestellte Präparat 2 nach dem Trocknen absolut nicht mehr veränderte, sondern seine graue Farbe beibehielt.

B. Xanthin und Derivate.

Das Xanthin, welches ich zur Darstellung der zugehörigen Kupferoxydulverbindung verwandte, gewann ich nach der von Fischer angegebenen Methode aus dem Guanin durch Behandeln mit Schwefelsäure und Natriumnitrit. Bei Gelegenheit dieser Darstellung gelang es mir auch, eine Natronverbindung des Xanthins zu erhalten, auf die ich jedoch erst später näher eingehen will. Die Kupferoxydulverbindung des Xanthins wurde dargestellt, indem zu der alkalischen Lösung des aus dem Guanin erhaltenen Xanthins salzsaures Hydroxylamin und Fehling'sche Lösung gesetzt wurde. Der ursprünglich milchweisse Niederschlag nahm während des Auswaschens eine schwach blaugrüne Färbung an.

Die Analyse ergab:

1. 0,2352 Grm. Substanz lieferten 0,0365 Grm. H_2O, 0,2027 Grm. CO_2 und 0,1111 Grm. CuO, entsprechend 1,72 % H, 23,51 % C und 37,87 % Cu.

[1]) Vergl. Ostwald, Allgemeine Chemie S. 352.

2. 0,1982 Grm. Substanz lieferten 0,0333 Grm. H_2O, 0,1747 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. CuO, entsprechend 1,86 % H, 24,08 % C und 37,93 % Cu.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_2 . Cu_2O$:	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $2C_5H_4N_4O_2 . Cu_2O . CuO$:
C	19,29	23,51	24,08	22,79 %
H	1,28	1,72	1,86	1,52 „
N	18,01	—	—	21,27 „
Cu	40,84	37,87	37,93	36,18 „
O	10,29	—	—	12,16 „.

Die gefundenen Analysenwerthe nähern sich den Werthen für die Verbindung $[2C_5H_4N_4O_2 . Cu_2O . CuO]$, also einem Gemenge von Kupferoxyd- und Kupferoxydulverbindung des Xanthins; in ihrem sonstigen Verhalten entspricht auch diese Kupferverbindung des Xanthins den bei dem Guanin erwähnten Verhältnissen.

Als Derivate des Xanthins erwähnte ich schon früher das Heteroxanthin, Paraxanthin, Theobromin und Kaffeïn. Da die beiden ersteren bis jetzt nur aus dem Harne dargestellt worden sind, so war ich gezwungen, eine grössere Quantität Harn nach dem von Salomon[1]) angegebenen Verfahren zu verarbeiten.

Ich kann die von Salomon hierbei gemachten Erfahrungen im Allgemeinen vollkommen bestätigen; da ich aber bei dem Verfahren verschiedene Modificationen angewendet habe, so möchte ich mir erlauben, dasselbe in seinen Grundzügen kurz zu wiederholen. Ich verarbeitete ca. 1600 Lit. Harn, welchen ich aus dem St. Jakobshospital zu Leipzig bezog. Nach dem Ausfällen der Phosphate mit Ammoniak wurde der Harn mit überschüssiger ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, wodurch die Silberverbindungen der Xanthinkörper erhalten werden.

Nach mehrmaligem Auswaschen durch Dekantiren werden die Silberverbindungen nach Salomon durch Schwefelwasserstoff zersetzt; da man jedoch hierbei das Silbersulfid vollständig mit weissen Bröckeln von sauren harnsauren Salzen durchsetzt findet, so zog ich es vor, die Zersetzung der Silberverbindungen nach dem von Ludwig[2]) angegebenen Verfahren

[1]) Salomon: „Ueber das Paraxanthin, einen neuen Bestandtheil des normalen menschlichen Harns.“ Zeitschr. für klin. Med. Jubelheft.

[2]) E. Ludwig, Z. analyt. Chem. 24, 637. 1885.

zur quantitativen Abscheidung der Harnsäure mit Natriumsulfid vorzunehmen und die in Lösung gehenden Natriumverbindungen mit Salzsäure zu behandeln, wodurch die Harnsäure vollständig ausgefällt wird. Nach Salomon wird nun die von der ausgeschiedenen Harnsäure abfiltrirte Lösung nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt, wodurch ein weissgelber Niederschlag entsteht, der zum grössten Theile aus Phosphaten bestehen soll. Ich erhielt zwar diesen Niederschlag auch, doch gelang es mir nicht, auch nur eine Spur Phosphorsäure nachzuweisen; vielmehr fand ich, dass der Niederschlag fast ausschliesslich aus sauren harnsauren Salzen und etwas oxalsaurem Kalk bestand. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde hierauf mit Silbernitrat versetzt; da die Lösung ammoniakalisch war, so blieb fast alle Salzsäure, welche ich beim Zersetzen der Natriumverbindungen der Xanthinkörper in die Flüssigkeit gebracht hatte, in Lösung. Die Silberverbindungen wurden nun zur Abscheidung des Hypoxanthins nach Neubauer durch Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. in der Siedehitze gelöst und heiss filtrirt; beim Erkalten scheidet sich dann das schwer lösliche Hypoxanthin-Silbernitrat aus. Ich krystallisirte dasselbe nochmals um und fand in der Mutterlauge noch eine grosse Menge Xanthinsilber. Das salpetersaure Hypoxanthinsilber wurde nun mit verdünntem Ammoniak einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, wodurch das salpetersaure Hypoxanthinsilber in Hypoxanthinsilber übergeführt wird. Aus dem ganz schwach ammoniakalischen Filtrat schieden sich nach etwa 12stündigem Stehen kleine Nädelchen aus, die abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Nädelchen erwiesen sich als vollkommen frei von anorganischer Substanz. Das zurückbleibende Hypoxanthinsilber wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde eingedampft und nun fand sich beim Beobachten unter dem Mikroskope, dass der Rückstand nicht aus reinem Hypoxanthin bestand, sondern dass auch hier jene kleinen Nädelchen, welche sich schon in der oben angegebenen Weise ausgeschieden hatten, beigemischt waren. Auf die chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers, den ich als Episarkin bezeichnen will, werde ich am Schlusse der Abhandlung in einem besonderen Kapitel zurückkommen.

Nachdem so das Hypoxanthin abgeschieden war, wurde aus der salpetersauren Lösung der Silberverbindungen des Xanthins, Hetero- und Paraxanthins das Xanthin mit seinen beiden Derivaten durch Ammoniak ausgeschieden und dann in der von Salomon angegebenen Weise von einander getrennt.

Hier will ich eine Erscheinung nicht unerwähnt lassen, die sich zeigte, als ich Xanthin, das anscheinend von Hetero- und Paraxanthin befreit war, behufs Entfärbung in das Bleisalz umwandelte. Als ich nämlich das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt hatte, schieden sich aus dem stark verdünnten ammoniakalischen Filtrate über Nacht kleine Krystalle aus, Blättchen von der Form gleichseitiger, sphärischer Dreiecke. Die Menge derselben betrug ca. 0,25 Grm. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von etwas Blausäure; beim Eindampfen mit Salpetersäure und nachheriger Behandlung mit Natronlauge giebt die Substanz nicht die bekannte Xanthinreaction, wohl aber giebt sie beim Eindampfen mit Chlorwasser in einer Ammoniakatmosphäre die Weidel'sche Probe. Bei der Behandlung mit concentrirter Natronlauge scheiden sich kleine, glänzende Krystalle aus. Diese Reactionen deuten darauf hin, dass die fragliche Substanz Heteroxanthin ist, und in der That ergab auch die Analyse, dass es sich hier um eine krystallinische Modification des Heteroxanthins handelt.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ergaben:
0,1054 Grm. Substanz 33 Ccm. Stickstoff bei 25° und 714,5 Mm.

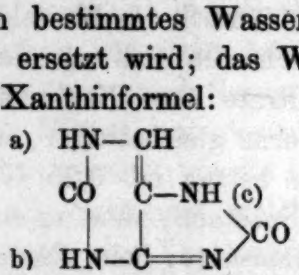
	Berechnet für $C_5H_4N_4O_2$:	Gefunden:
N	33,73	33,86 %.

Behandelt man das Heteroxanthin in alkalischer Lösung mit Fehling'scher Lösung und salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich ebenfalls jener gelatinös-flockige, milchweisse Niederschlag aus, wie beim Guanin und Xanthin. Der Niederschlag des Heteroxanthinkupferoxyduls oxydirt sich ebenfalls nach einiger Zeit, zeigt überhaupt alle Erscheinungen, die wir bereits beim Xanthin und Guanin erwähnt haben.

Dies gilt in gleicher Weise auch von dem anderen Derivat des Xanthins, von dem Paraxanthin. Einige Krystalle desselben, die ich vollkommen farblos und glasglänzend erhielt, wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und in der oben er-

wähnten Weise in die flockige, milchweisse Kupferoxydulverbindung übergeführt.

Bei den beiden anderen Derivaten des Xanthins, dem Theobromin (Dimethylxanthin) und dem Kaffeïn (Trimethylxanthin) gelang es mir nicht, obige Niederschläge zu erhalten. Das verschiedene Verhalten der beiden Dimethylxanthine, des Paraxanthins und des Theobromins, gegenüber dieser Kupferreaction ist hierbei nicht uninteressant und deutet vielleicht darauf hin, dass ein bestimmtes Wasserstoffatom besonders leicht durch Kupfer ersetzt wird; das Wasserstoffatom b) in der Fischer'schen Xanthinformel:



kann jenes leicht durch Kupfer ersetzbare Atom nicht sein, da sonst das Theobromin, welches seine Methylgruppen in a) und c) hat, eine Kupferoxydulverbindung liefern müsste.

Der negative Ausfall der Kupferreaction bei dem Theobromin und Kaffeïn kann eventuell bei einer Trennung der verschiedenen Xanthinkörper von grossem Werthe sein, indem das Theobromin und das Kaffeïn die beiden einzigen bekannten Xanthinkörper sind, welche nicht mit Fehling'scher Lösung und salzsaurem Hydroxylamin in der angegebenen Weise Kupferoxydulverbindungen liefern.

C. Harnsäure.

Obwohl die Kupferoxydulverbindung der Harnsäure schon bekannt ist, da sie häufig beobachtet wird, wenn man Harnsäure enthaltende Flüssigkeiten erhitzt und mit Fehling'scher Lösung behandelt, wobei dann die Harnsäure selbst als Reductionsmittel wirkt, so will ich doch der Vollständigkeit halber die Analyse einer Harnsäure-Kupferoxydulverbindung geben, die ich durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Fehling'scher Lösung auf eine alkalische Harnsäurelösung erhielt. Der Niederschlag war anfangs gelblich weiss und färbte sich nur langsam graugrünlich beim Auswaschen an der Luft. Beim Auswaschen mit Alkohol färbte sich der Niederschlag vollkommen blaugrün; verdampfte man den Alkohol vollständig,

so war die Verbindung zwar noch blaugrün, färbte sich aber beim Stehen an der Luft wieder graugrün, so dass dieser Farbenwechsel wohl auf Wasserentziehung zurückzuführen ist.

Die Analyse ergab:

1. 0,1990 Grm. Substanz lieferten 0,0344 Grm. H_2O, 0,1465 Grm. CO_2 und 0,1003 Grm. CuO, entsprechend 1,58% H, 20,02% C und 40,27% Cu.

2. 0,1836 Grm. Substanz lieferten 0,0313 Grm. H_2O, 0,1350 Grm. CO_2 und 0,0921 Grm. CuO, entsprechend 1,84% H, 20,04% C und 40,08% Cu.

3. 0,2000 Grm. Substanz gaben nach Dumas 36,7 Ccm. N bei 19° und 711,5 Mm., entsprechend 20,20% N.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3 . Cu_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	20,09	20,02	20,04 %	—
H	1,37	1,58	1,84 „	—
N	19,50	—	—	20,20 %
Cu	42,49	40,27	40,08 „	—
O	16,55	—	—	—
	100,00			

Auch hier ist der Kupfergehalt des Präparates zu niedrig für die reine Kupferoxydulverbindung; wir haben auch hier wieder ein Gemenge der Kupferoxyd- und Kupferoxydulverbindung vor uns.

D. Carnin.

Das Kupferoxydulsalz des Carnins wurde ebenfalls durch Versetzen einer alkalischen Carninlösung mit Fehling'scher Lösung und salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Der Versuch wurde jedoch hier insofern modificirt, als die Fehling'sche Lösung nicht allmählich zugesetzt wurde, sondern auf einmal; durch kräftiges Umschütteln wurde dann der Niederschlag erzeugt. Obwohl nur die Hälfte der erforderlichen Menge Fehling'scher Lösung, welche vorher in später anzugebender Weise durch Titration festgestellt worden war, zugesetzt wurde, zeigte doch der Niederschlag von Anfang an eine gelbe Farbe, was, wie sich aus der Analyse und anderen späteren Versuchen ergiebt, auf ungebundenes Cu_2O zurückzuführen ist. Beim Auswaschen mit Alkohol wurde der vorher citronengelbe Niederschlag grasgrün.

Die Analyse ergab:

1. 0,1491 Grm. Substanz lieferten 0,0267 Grm. H_2O, 0,1290 Grm. CO_2 und 0,0761 Grm. CuO, entsprechend 23,61% C, 1,99% H und 40,27% Cu.

2. 0,1557 Grm. Substanz lieferten 0,0269 Grm. H_2O u. 0,1367 Grm. CO_2, entsprechend 1,92% H und 24,02% C.

3. 0,0957 Grm. Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,0482 Grm. CuO, entsprechend 40,28% Cu.

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_3 . Cu_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	24,78	23,61	24,02 %	—
H	2,36	1,99	1,92 „	—
N	16,52	—	—	—
Cu	37,40	40,27	—	40,28 %
O	18,88	—	—	—.

Hier also zeigt sich der Kupfergehalt zu hoch, während Kohlenstoff und Wasserstoff naturgemäss in geringerer Menge gefunden werden. Wir werden in dieser Analyse eine Erklärung für eine späterhin bei der Titration der Xanthinkörper zu erwähnende Erscheinung finden und dann auf diese Verhältnisse noch näher eingehen.

E. Adenin und Hypoxanthin.

Es wurden einige Adeninkryställchen in Natronlauge gelöst; beim Versetzen der Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Fehling'scher Lösung zeigte sich ein milchweisser, gelatinöser Niederschlag.

Das Hypoxanthin, welches ich mir zu diesem Zwecke aus Fleischextract darstellte, liefert ebenfalls jene weisse, flockige Kupferoxydulverbindung, die in ihrem sonstigen Verhalten den übrigen Kupferverbindungen vollkommen analog ist.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass alle bekannten Xanthinkörper mit Ausnahme des Theobromins und Kaffeïns unlösliche Kupferoxydulverbindungen zu bilden vermögen; ich will an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, dass zur Erzeugung dieser Verbindungen auch andere Reductionsmittel als die bisher erwähnten, salzsaures Hydroxylamin und Zucker, verwendet werden können. Wenn man z. B. eine alkalische Guaninlösung mit einer alkalischen Zinnoxydullösung mischt und dann Fehling'sche Lösung hinzufügt, so erhält man ebenfalls jenen charakteristischen milchweissen, flockigen Niederschlag.

II. Titration der Xanthinkörper.

Da die Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper so unlöslich sind, so lag es nahe, zu untersuchen, ob sich auf Grund der geschilderten Verhältnisse nicht eine Titration der Xanthinkörper bewirken lassen könne. Bekanntlich haben schon Arthaud und Butte[1]) die Unlöslichkeit des harnsauren Kupferoxyduls dazu benutzt, Harnsäurelösungen zu titriren. Sie verfahren dabei so, dass sie zu der alkalischen Harnsäurelösung eine Kupferoxydullösung von bekanntem Gehalte, welche aus Kupfervitriol, Natriumhyposulfit und Seignettesalz besteht, fügen. Von dieser Lösung setzen sie so lange zu, bis dieselbe in der Harnsäurelösung gerade keinen Niederschlag mehr erzeugt. Huppert[2]) berichtet, dass sich reine Harnsäure nach diesem Verfahren ziemlich richtig titriren lasse; mit Harn jedoch verlaufe die Titrirung nicht so glatt, wie bei der Titration von reiner Harnsäure und wie es bei der Beschreibung des Verfahrens scheinen könnte.

Ich nahm die Titrationsversuche der Xanthinkörper, von denen auch hier wieder das Guanin am genauesten untersucht wurde, in der Weise vor, dass ich zu der alkalischen Xanthinkörperlösung einige Kubikcentimeter einer Lösung salzsauren Hydroxylamins mittlerer Concentration hinzufügte und nun aus der Bürette Fehling'sche Lösung hinzulaufen liess. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass der weissgelbe Kupferoxydulniederschlag durch aus dem überschüssigen Kupfersulfat ausgeschiedenes Kupferoxydul(-hydrat) gelbroth, resp. gelb gefärbt wird. Ich habe bei der Titration der Xanthinkörper die Erfahrung gemacht, dass man die Fehling'sche Lösung aus der Bürette nur sehr langsam zufügen darf, dass man die zu titrirende Lösung während der Titration fortwährend umschütteln muss, da es sich sonst leicht ereignet, dass das ausgeschiedene Kupferoxydul sich nicht schnell genug mit dem Guanin verbinden kann und der Niederschlag daher schon vor dem eigentlichen Endpunkt der Titration gelb, resp. gelbroth

[1]) Arthaud u. Butte, Soc. de Biol. (séance du 9. novembre 1389). La sémaine méd. 1889, 425.

[2]) Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns, bearbeitet von Huppert u. Thomas 1890.

gefärbt ist; das freie Kupferoxydul(-hydrat) vereinigt sich nur sehr schwer mit dem Guanin. Es ist ferner nöthig, die Lösung nach jedem Zufügen von Fehling'scher Lösung etwas stehen zu lassen, wenn man sehen will, ob die Endreaction eingetreten ist, da sich das Kupferoxydul(-hydrat) erst nach etwa $^1/_2$ Minute vollständig ausscheidet.

Die Untersuchungen ergaben folgende Resultate:

Versuch I.

Angewandtes Guanin 1 Ccm. Guanin-Lös. = 0,0093 Grm. Guanin	Erforderliches Kupfer 1 Ccm. Cu-Lösung = 0,008815 Grm. Cu	Gefundenes Guanin	Differenz
a) 10 Ccm. = 0,0930 Grm.	8,7 Ccm.	—	—
b) 10 Ccm. = 0,0930 Grm.	8,8 Ccm.	—	—
Mittel 0,0930 Grm. Guanin	8,75 Ccm. = 0,0773 Grm. Cu	0,09177 Grm. Guanin	−0,00123 Grm. Guanin = 1,32 %

Bei den Berechnungen der Titration wird die entstehende Verbindung als reine Kupferoxydulverbindung angenommen; im vorliegenden Falle handelt es sich also um die Verbindung $C_5H_5N_5O.Cu_2O$, d. h. auf 1 Mol. Guanin müssen 2 Atome Kupfer gerechnet werden.

Versuch II.

	Guanin 1 Ccm. = 0,00093 Grm.	Kupfer 1 Ccm. = 0,00076 Cu
a)	10 Ccm. = 0,0093 Grm.	9,45 Ccm. = 0,007182 Grm
b)	20 „ = 0,0186 „	18,70 „ = 0,014212 „
c)	25 „ = 0,0232 „	23,95 „ = 0,0182 „
d)	30 „ = 0,0279 „	27,95 „ = 0,02088 „
e)	50 „ = 0,0465 „	47,50 „ = 0,0361 „
	135 Ccm. = 0,1255 Grm.	127,55 Ccm. = 0,096574 Grm.

Im Mittel entspricht hier also 0,0010 Grm. Guanin 0,000769 Grm. Cu; berechnet sind 0,000841 Grm. Cu; 0,000769 Grm. Cu entsprechen der Berechnung nach 0,0009143 Grm. Guanin; anstatt 0,0010 Grm. Guanin sind also gefunden worden 0,0009143 Guanin, d. h. 9,14 % zu wenig.

Versuch III.

Angewandtes Guanin 1 Ccm. = 0,000465 Grm.	Erforderliches Kupfer 1 Ccm. = 0,00076 Grm. Cu	Gefundenes Guanin	Differenz
20 Ccm. = 0,0093 Grm.	9,29 Ccm. = 0,00706 Grm.	0,00903 Grm.	−0,00027 Grm. G. = −9,71 %

Versuch IV.

Guanin 1 Ccm. = 0,000093 Grm. Guanin	Kupfer 1 Ccm. = 0,00076 Grm.	Gefundenes Guanin	Differenz
100 Ccm. = 0,0093 Grm.	8,8 Ccm. = 0,00667 Grm.	0,00793 Grm.	−0,00137 Grm. = −14,73 %

Versuch V.

Guanin + Natriumacetat 1 Ccm. = 0,000093 Grm. Guan.	Kupfer 1 Ccm. = 0,00076 Grm. Cu	Gefundenes Guanin	Differenz
100 Ccm. = 0,0093 Grm. Guanin	9,37 Ccm. = 0,00712 Grm. Cu	0,00847 Grm.	−0,00083 Grm. = −8,90 %

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Menge des Guanins durch die angegebene Titrationsmethode immer etwas zu niedrig gefunden wird. Bei ca. 1procent. Lösungen (Versuch I) beträgt die Differenz ca. 1 %, bei sehr verdünnten Lösungen (Versuch II, III, IV) wächst diese Differenz bis zu 14 %. Sättigt man die zu titrirende Flüssigkeit mit Salzen (Natriumacetat, Versuch V), so wird die Differenz bedeutend geringer. Dass die Endreaction bei verdünnteren Lösungen früher eintritt, als bei concentrirteren, kann man sich dadurch erklären, dass die Affinität der Xanthinkörper, welche an und für sich schon sehr schwache Säuren sind, durch die Verdünnung noch mehr abgeschwächt wird, sodass also ein Theil der Xanthinkörper unausgefällt bleibt. Ausserdem kommt noch hinzu, dass sich bei concentrirteren Lösungen die Endreaction viel besser erkennen lässt, da hier das überschüssige Kupfer sich als Kupferoxydul roth abscheidet, während sich in verdünnten Lösungen gelbes Kupferoxydulhydrat bildet, das sich

natürlich nicht so scharf von den in grösseren Mengen gelblichweissen Kupferniederschlägen abhebt, als das rothe Kupferoxydul. Nach diesen Untersuchungen scheint also die angegebene Titrationsmethode für nicht allzusehr verdünnte Xanthinkörperlösungen ziemlich richtige Resultate zu liefern und dürfte, da eine andere Titrationsmethode vorläufig nicht bekannt ist, in vielen Fällen ausreichend sein.

III. Abscheidung der Xanthinkörper aus Extracten vermittelst der Kupferverbindungen.

Die Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper können ausserdem auch in anderer Beziehung wesentliche Vortheile leisten, wenn es sich nämlich darum handelt, aus thierischen oder pflanzlichen Extracten die Xanthinkörper abzuscheiden. Die bisher zu diesem Zwecke verwendeten Silberverbindungen der Xanthinkörper haben nämlich den Nachtheil, dass sie sehr leicht reducirt werden können und dass sie ferner immer etwas in Ammoniak löslich sind. Um diese Verhältnisse zu untersuchen, führte ich die Abscheidung bei einer thierischen Substanz, dem Fleisch, und bei einer pflanzlichen Substanz, den Malzkeimen, durch.

A. Abscheidung der Xanthinkörper aus dem Fleisch.

Ca. 800 Grm. fein gehacktes Pferdefleisch, das von Sehnen und Fett möglichst befreit war, wurde mit dem gleichen Volumen Wasser bei 50°—60° ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade unter gutem Umrühren digerirt, durch ein Kolirtuch gepresst und dann nochmals in der gleichen Weise mit ungefähr der Hälfte Wasser behandelt. Die vereinigten Filtrate wurden dann behufs Koagulation der Eiweisskörper aufgekocht und nach dem Erkalten nochmals filtrirt. Die klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde dann in zwei Hälften getheilt, von denen die eine mittelst der Kupfermethode behandelt wurde, während in der anderen Hälfte die Xanthinkörper nach dem Neubauer'schen Verfahren abgeschieden wurden, damit man auf diese Weise zugleich eine Kontrolle hatte, in welchen Mengenverhältnissen die Xanthinkörper bei Anwendung von beiden Methoden gefunden wurden.

a) Kupfer-Methode. Die klare Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wodurch ein geringer Niederschlag von Phosphaten entsteht, den man abfiltrirt. Das Filtrat wird nun mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt und dann allmählich Fehling'sche Lösung hinzugefügt. Es entsteht ein flockiger, gelbbrauner Niederschlag, den man zuerst durch Dekantiren mit einer Lösung von essigsaurem Natron auswäscht und dann filtrirt. Man suspendirt diesen Niederschlag in Wasser, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hat, und zersetzt ihn dann mit Schwefelwasserstoff. Das eingedampfte Filtrat vom Schwefelkupfer wird ammoniakalisch gemacht und hierauf mit Bleiessig versetzt; es fallen die Bleiverbindungen des Karnins, Xanthins und Hypoxanthins vollständig aus; in dem Filtrate von dem Bleiniederschlage erhält man mit Silbernitrat keine Spur von Fällung mehr. Der Bleiniederschlag wird nun mehrere Male mit Wasser ausgekocht, wodurch die in heissem Wasser lösliche Karninbleiverbindung entfernt wird. Die in Lösung gegangene Karninbleiverbindung wurde dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und nach dem von Weidel[1]) angegebenen Verfahren weiter verarbeitet. Die Menge des so erhaltenen Rohkarnins betrug 0,0697 Grm. Der in heissem Wasser unlöslich gebliebene Theil des Bleiniederschlages wurde nun mit Schwefelwasserstoff zerlegt; beim Eindampfen des Filtrats erhält man das Xanthin und Hypoxanthin als gelblich weisse Massen. Eventuell kann man diese dann in die Silbersalze überführen und durch Lösen in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 trennen nach der bisher üblichen Methode. Für vorliegenden Zweck kam es nur darauf an, die Gesammtmenge des Hypoxanthins und Xanthins zu bestimmen. Dieselbe betrug 0,1720 Grm.

b) Neubauer'sche Methode. Das klare Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst zu vermeiden ist, filtrirt und dann das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Alsdann wird das Filtrat vom Bleisulfid auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft und 2—3 Tage stehen gelassen, wobei das

[1]) Vergl. Weidel, Ueber eine neue Base aus dem Fleischextract. Ann. Chem. 158, (1871) 353—369.

Kreatin auskrystallisirt. Dasselbe wird abgesaugt und mit ca. 90 procent. Alkohol ausgewaschen. Die Mutterlauge sammt der Waschflüssigkeit wird auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, mit Ammoniak versetzt und dann mit einer ammonikalischen Silberlösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und nun in kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 gelöst unter Zusatz von etwas Harnstoff, auf einem Heisswassertrichter filtrirt und ca. 4 Stunden stehen gelassen, wobei sich das salpetersaure Hypoxanthinsilber in kleinen Nädelchen ausscheidet; diese werden abfiltrirt und durch Digestion mit verdünntem Ammoniak in Hypoxanthinsilber übergeführt. Aus der salpetersauren Mutterlauge von salpetersaurem Hypoxanthinsilber erhält man durch Ammoniak einen Niederschlag von gelbem Xanthinsilber. Indem man die Silberverbindungen des Hypoxanthins und Xanthins mit Schwefelwasserstoff zerlegt, erhält man beim Eindampfen der Filtrate das Hypoxanthin, resp. Xanthin als gelblichweisse Massen, die unter dem Mikroskop meist krystallinisch erscheinen. Durch Anwendung dieser Methode wurden aus der anderen Hälfte des angewandten Extraktes 0,1237 Grm. Hypoxanthin und 0,0439 Grm. Xanthin erhalten. Vergleichen wir mit der Gesammtmenge beider (0,0439 Grm. + 0,1237 Grm.) 0,1676 Grm. die Menge des nach der Kupfermethode erhaltenen Hypoxanthins und Xanthins 0,1720 Grm., so sehen wir, dass die erhaltenen Mengen im Wesentlichen gleich sind. Wenn man bedenkt, dass bei dem Neubauer'schen Verfahren in dem Bleiniederschlage sämmtliche Phosphate enthalten sind, dass man überhaupt bei der Darstellung der Xanthinkörper aus dem Fleisch nach dem Neubauer'schen Verfahren viel länger mit grossen Quantitäten zu operiren hat, während man nach der angegebenen Kupfermethode sehr bald die Kupferniederschläge erhält und auf leichte Weise auch das Karnin mitgewinnen kann, so dürfte letzterer Methode wohl der Vorzug zu geben sein.

B. Abscheidung der Xanthinkörper aus den Malzkeimen.

Von noch grösserem Werthe ist die Anwendung dieser Kupfermethode, wenn es sich darum handelt, Xanthinkörper

aus Pflanzen abzuscheiden. Wenn man nämlich aus den Extrakten derselben die Xanthinkörper vermittelst ihrer Silberverbindungen abscheiden will, so ist dies mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, da die Silberverbindungen durch die in den Pflanzen in grosser Menge anwesenden reducirenden Substanzen zerstört werden. So berichtet Salomon[1]) über die Darstellung der Xanthinkörper aus Extractum graminis und Extractum millefolii: „Aus beiden habe ich denn auch mit ammoniakalischer Silberlösung reichliche, auf die Anwesenheit von Xanthinkörpern deutende Niederschläge erhalten, die Darstellung weiter zu führen ist mir wegen der rapide eintretenden Reductionen bisher nicht gelungen.“ Es war vorauszusehen, dass, wenn man die Abscheidung der Xanthinkörper aus Pflanzenextracten mit Hülfe ihrer Kupferoxydulverbindungen bewirkte, diese oben erwähnten Schwierigkeiten leicht umgangen werden konnten, da die anwesenden reducirenden Substanzen die Bildung dieser Kupferoxydulniederschläge eher noch unterstützen würden. Zum Beweise dessen führte ich eine solche Abscheidung der Xanthinkörper aus pflanzlichem Stoffe aus und zwar wählte ich zu diesem Zwecke die Malzkeime, die bereits Salomon hierfür vorgeschlagen hat, da dieselben technisch leicht zu behandeln und ausserdem sehr billig sind. Mehrere Kilo solcher trockner Malzkeime wurden mit ca. $^1/_2$ procent. Schwefelsäure übergossen und ca. 2—3 Stunden gekocht. Man presst dieselben alsdann aus und dampft das schwefelsaure Filtrat bis ungefähr auf die Hälfte seines Volumens über freiem Feuer ein, wobei sich Humussubstanzen abscheiden. Dieselben werden nicht erst filtrirt, sondern man versetzt die sehr dunkel gefärbte Lösung direct mit neutralem Bleiacetat, wodurch die gesammte Schwefelsäure und eine Menge anderer Stoffe ausgefällt wird. Das Filtrat von diesem Niederschlag, welcher zugleich einen grossen Theil der Farbstoffe mit aufgenommen hat, wird nun durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat vom Schwefelblei, welches infolge der freien Essigsäure sauer reagirt, wird alsdann auf ca. 70° bis 80° erhitzt; alsdann fügt man zu der heissen Lösung langsam

[1]) Salomon, „Ueber die Bildung von Xanthinkörpern in keimenden Pflanzen.“ Verhandl. der physiolog. Gesellsch. zu Berlin. Jahrgang 1880—1881, Nr. 3.

unter Umschütteln eine Lösung von Kupfersulfat; sofort entsteht der flockige, freilich gelbbraun gefärbte Kupferoxydulniederschlag, den man absitzen lässt und dann filtrirt. Der so erhaltene Kupferniederschlag ist noch sehr unrein und man thut gut, denselben in Wasser zu suspendiren, durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Filtrat vom Schwefelkupfer nochmals mit Kupferlösung in der oben angegebenen Weise zu fällen. Meist ist es auch bei dieser Fällung noch nicht nöthig, ein eigenes Reductionsmittel hinzuzufügen, da noch von dem ersten Niederschlage her die nöthige Menge reducirender Substanzen vorhanden ist. Dieser so erhaltene Kupferniederschlag ist nun schon bedeutend reiner; man kann ihn mit Schwefelwasserstoff zersetzen und das Filtrat vom Schwefelkupfer, nach der Neutralisation durch Ammoniak, mit Silbernitrat fällen. Man erhält die Silberverbindungen auf diese Weise als flockige, gelblich gefärbte Niederschläge, die sich leicht absetzen. Dieselben werden dann nach der Neubauer'schen Methode wieder in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 gelöst und in der bekannten Weise weiter verarbeitet. Durch Anwendung dieses Verfahrens gelang es mir, die schon von Salomon in den Malzkeimen nachgewiesenen Xanthinkörper, das Xanthin und das Hypoxanthin, aufzufinden. In der angegebenen Weise lassen sich die Xanthinkörper auch aus anderen Pflanzenextrakten gewinnen. Man hat so den Vortheil, einerseits die unangenehmen Reductionen der Silberverbindungen zu umgehen, andererseits, da Zusatz eines Reductionsmittels nicht nöthig ist, keine fremden, störenden Substanzen in die Extrakte zu bringen.

IV. Nachweis des Zuckers im Harn durch die Trommer'sche Probe.

Von Interesse sind diese Kupferoxydulverbindungen bei dem Nachweis des Zuckers im Harn mittelst der Trommer'schen Probe. Wenn man nämlich einen zuckerhaltigen Harn mit Alkali und Kupfersulfat versetzt, so kann es sich ereignen, dass man bei Zusatz von zu wenig Kupfersulfat nur eine Ausscheidung von einem weissen, flockigen Niederschlag erhält, welcher aus den Kupferoxydulverbindungen der Harn-

säure und der übrigen, im Harn enthaltenen Xanthinkörper besteht. Erst bei einem Ueberschuss von Kupfersulfat wird die Ausscheidung von Kupferoxydul eintreten.

Andererseits kann die Bildung der Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper auch störend wirken, wenn es sich um den Nachweis von nur sehr geringen Zuckermengen durch die Trommer'sche Probe handelt, und in dieser Weise dürfte wohl eine Erscheinung zu erklären sein, welche Worm-Müller[1]) beobachtet hat: „Es kommt nämlich bei Diabetikern nach längerer, strenger, animalischer Diät nicht selten vor, dass der Harn nach der Einwirkung von Kupfersulfat und alkalischer Seignettesalzlösung nach 5—6 Minuten Stehenlassen ein eigenthümliches, fluorescirendes Aussehen im auffallenden Lichte, analog einer Chininauflösung, erhält; fein suspendirter Niederschlag von $Cu_2(OH)_2$ wird eigentlich nicht beobachtet. — — — Dass diese Erscheinungen von einer geringen Spur Zucker herrühren, davon kann man sich leicht durch die Behandlung mit Hefe überzeugen.“ In diesem Falle war die Zuckermenge so gering, dass das gesammte Kupferoxydul, welches sie zu reduciren im Stande war, an die vorhandenen Xanthinkörper gebunden wurde, eine Ausscheidung von freiem Kupferoxydul also nicht erfolgen konnte. Da in Folge der geringen Zuckermenge auch die Menge der gebildeten Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper nur sehr gering war, so gingen diese Kupferverbindungen in kolloïde Lösungen über, welche dann das „eigenthümliche, fluorescirende Aussehen“ hatten. In der That erwähnt auch weiterhin Worm-Müller, dass, wenn er die Trommer'sche Probe in solchen Harnen anstellte, nachdem dieselben durch Kohle filtrirt waren, wodurch ein grosser Theil der Harnsäure u. s. w. entfernt wird, es ihm gelang, das Vorhandensein von Zucker nachzuweisen.

V. Untersuchungen über das Protamin.

Am Ende der Darlegung der Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper sei es mir gestattet, auf einen Körper einzugehen, der allem Anscheine nach mit den Xanthinkörpern

[1]) Worm-Müller, „Der Nachweis des Zuckers im Harn mittelst Kupfersulfat und alkalischer Seignettesalzlösung. § 4. Pflüger's Arch. 27.

in Zusammenhang steht. Es ist dies das Protamin, über welches Miescher[1]) im Jahre 1874 berichtete als einen Körper, den er aus dem Lachssperma, nach vorhergehender Extraktion mit heissem Alkohol, durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhalten hatte. Da das so dargestellte Protamin beim Eindampfen mit Salpetersäure die bekannte Xanthinreaction zeigte, so lag die Vermuthung nahe, dass das Protamin mit den Xanthinkörpern in Beziehung stehe. Piccard[2]) jedoch, welcher später auf die Veranlassung Miescher's hin die Untersuchungen über das Protamin wieder aufnahm, zeigte, dass das Protamin von Miescher durch Sarkin und Guanin verunreinigt gewesen war und dass dem reinen Protamin diese Reaction nicht zukomme. Es war nun interessant, das Verhalten des Protamins auch gegen die erwähnte Kupferreaction zu untersuchen. Auf Ersuchen des Herrn Prof. Drechsel hatte Herr Prof. Miescher in Basel die Güte, mir zu diesem Zwecke einige Gramm des Protamin-Platindoppelsalzes zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche.

Nachdem ich das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt hatte, dampfte ich das Filtrat vom Schwefelplatin ein und erhielt jenen zähen, amorphen Rückstand, welchen Piccard als charakteristisch für die Reinheit des salzsauren Protamins angegeben hat; da auch beim Eindampfen mit Salpetersäure die Xanthinreaction an dem Protamin negativ ausfiel, so war das Protamin als rein anzunehmen. Ich versetzte nun zuerst die wässrige Lösung des salzsauren Protamins mit Natronlauge und Kupfersulfat, und hier zeigte sich das überraschende Resultat, dass das Protamin die Biuretreaction zeigte. Dass keine Eiweisskörper vorhanden waren, bewies das Ausbleiben der Xanthoproteïnreaction; beim Versetzen mit Millon's Reagens entstand ebenfalls keine Röthung. Setzte man nun zu dem Gemisch von salzsaurem Protamin, Natronlauge und Kupfersulfat noch salzsaures Hydroxylamin, so entstand in der Kälte ein thongelber Niederschlag, wobei die violette Lösung immer heller wurde, bis sie endlich nach vollständiger Aus-

[1]) Ber. 7, 376. [2]) Das. S. 1714.

fällung farblos war. Der Niederschlag wurde nun nach dem Absitzen schnell filtrirt und vom Filter in ein luftdicht verschlossenes Gefäss gespült, da er sich sonst beim Stehen an der Luft bald blaugrün färbt. Er wurde dann durch Dekantiren ausgewaschen, erst mit Wasser, dann mit Alkohol, durch welchen er allerdings blaugrün wurde, was hier wohl auch durch Oxydation zu erklären ist. Der Kupferniederschlag wurde nachher, ohne zuvor getrocknet zu werden, mit Wasser übergossen und durch Salzsäure gelöst, der noch anwesende Alkohol verdampft und die Lösung hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer lieferte beim Eindampfen wieder den zähen, harzigen Rückstand von salzsaurem Protamin. Derselbe zeigte noch die Biuretreaction und lieferte wiederum den Kupferoxydulniederschlag und die Fällung mit Platinchlorid. Die Menge des Rückstandes des salzsauren Protamins entsprach fast vollkommen der ursprünglich angewandten. In dem Filtrat des Kupferoxydulniederschlages, aus welchem durch Auskrystallisiren das Natriumsulfat fast vollständig entfernt war, zeigten sich beim Glühen auf dem Platinblech nur Spuren organischer Substanz. Aus all diesem geht also hervor, dass das Protamin als solches von Kupfersulfat, Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin vollständig gefällt wird, also wohl als einheitliche Substanz zu betrachten ist. Wegen der Existenz der Kupferoxydulverbindung kann man annehmen, dass das Protamin in irgend welcher Beziehung zu den Xanthinkörpern steht, wodurch freilich seine Biuretreaction noch nicht erklärt ist.

VI. Natronverbindung des Xanthins.

Das nach der Fischer'schen Methode aus dem Guanin dargestellte Xanthin ist zwar nicht so gelb, wie das aus dem Harn dargestellte; es zeigt aber noch immer eine schwach orange-gelbe Färbung. Bei den verschiedenen Versuchen nun, dasselbe zu reinigen, löste ich auch etwas davon auf dem Uhrglase in Natronlauge; hierbei zeigte das Xanthin ein sehr merkwürdiges Verhalten. Fügte man nur ein ganz wenig Natronlauge zu dem Xanthin, so löste es sich; bald schieden sich kleine, weisse Nädelchen aus, bis die gelöste Masse nach

und nach zu einem Krystallbrei erstarrte. Fügte man jetzt noch mehr Natronlauge hinzu, so trat wieder Lösung ein, ohne dass sich jedoch wieder Krystalle ausgeschieden hätten. Dies Verhalten liess auf die Bildung einer schwer löslichen Natronverbindung schliessen. Ich löste daher eine grössere Quantität Xanthin in möglichst wenig Natronlauge mittlerer Concentration und leitete in die Lösung Kohlensäure ein, wodurch die gesammte Lösung bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Man saugt nun ab und krystallisirt die Natronverbindung einige Male aus heissem Wasser um, bis die Krystalle rein weiss sind. Die Krystalle bilden kleine, mikroskopische, oft zu Drusen vereinigte Nädelchen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch; beim Versetzen derselben mit Essigsäure scheidet sich das Xanthin in schneeweissen Flocken aus und es kann daher diese Methode der Ueberführung des Xanthins in seine Natronverbindung als ein ausgezeichnetes Entfärbungsmittel empfohlen werden. Was die chemische Zusammensetzung der Xanthinnatronverbindung anbelangt, so ergab die Analyse Folgendes:

Nach dem Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure hinterliessen:

1. 0,1620 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, 0,0568 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 11,37 % Na.
2. 0,5000 Grm. Substanz 0,1805 Grm. Na_2SO_4, entspr. 11,70 % Na.
3. 0,4858 Grm. Substanz 0,1760 Grm. Na_2SO_4, entspr. 11,76 % Na.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_5H_3N_4O_2Na+H_2O$:
Na	11,37	11,70	11,76	11,99 %.

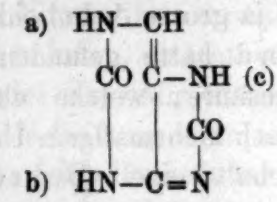
Für Analyse 1 wurde ein ca. 9 Mal umkrystallisirtes Präparat verwendet, während für die Analysen 2 und 3 ein Präparat benutzt wurde, welches nur 1 Mal aus Wasser umkrystallisirt worden war. Wie aus den Analysen ersichtlich ist, ist der Natrium-Gehalt zu gering gefunden worden; besonders weicht er bei Analyse 1 ziemlich bedeutend von der theoretisch berechneten Menge ab. Diese Erscheinung correspondirt mit der Beobachtung, welche Bensch und später Behrend[1]) bei den Analysen der Alkalisalze der Harnsäure

[1]) Behrend u. Roosen, Synthese der Harnsäure. Ann. Chem. 251.

gemacht hatten, welche ja grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthin zeigt. Auch Behrend hatte gefunden, dass das primäre Natriumsalz der Harnsäure, welche ebenfalls mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen zu geringen Natriumgehalt zeige. Behrend hatte schon damals diese Anomalie einer Zersetzung zugeschrieben, welche die Alkalisalze der Harnsäure analog jenen der höheren Fettsäuren beim Umkrystallisiren aus Wasser erleiden. Diese Zersetzung konnte ich in der That bei dem Xanthinnatron genau beobachten. Wenn man nämlich die heisse Lösung des Xanthinnatrons behufs Krystallisation erkalten liess, so schieden sich zuerst gelatinöse Flocken des in kaltem Wasser unlöslichen Xanthins aus; die Lösung reagirte alkalisch. Es war also eine theilweise Zersetzung vor sich gegangen im Sinne folgender Gleichung:

$$[C_5H_3N_4O_2Na + H_2O] = C_5H_4N_4O_2 + NaOH.$$

Bei dem zu den Analysen 2 und 3 verwendeten Präparate, welches nur 1 Mal umkrystallisirt worden war, schieden sich beim Erkalten nur ganz minimale Mengen Xanthin neben dem Xanthinnatron aus, weshalb auch der gefundene Natriumgehalt dem theoretischen sehr nahe steht. Die Analogie des Xanthins mit der Harnsäure zeigt sich auch weiter darin, dass fast alle Salze 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sich nur sehr schwer austreiben lässt. Das Xanthinnatron musste auf ca. 190°—200° erhitzt werden, um es von dem Krystallwasser zu befreien. Diese feste Bindung dieses einen Moleküls Wasser in all diesen Salzen ist sehr bemerkenswerth und lässt Zweifel aufkommen, ob man ihm ausschliesslich den Charakter von Krystallwasser zuschreiben soll. Die chemische Constitution dieser Natronverbindung ergiebt sich aus der Analogie des Xanthins mit der Harnsäure. Bekanntlich bildet die Harnsäure als schwache, zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen, von denen die primären ziemlich schwer löslich sind und unter ähnlichen Verhältnissen gebildet werden, wie obige Xanthinnatronverbindung. In analoger Weise kann man annehmen, dass auch im Xanthin, welchem nach E. Fischer die Constitution



zukommt, zwei Wasserstoffatome durch Natrium ersetzt werden können. Behandelt man das Xanthin mit viel Natronlauge, so wird die lösliche Xanthinnatronverbindung gebildet, welche zwei Atome Natrium, wahrscheinlich in a und c, enthält; behandelt man das Xanthin hingegen nur mit wenig Natronlauge, so entsteht das obenerwähnte, in Wasser weniger leicht lösliche, in Säulen krystallisirende, primäre Salz, dessen Natriumatom sich wahrscheinlich in a oder c befindet. Es hat nun Salomon gefunden, dass die beiden, von ihm im Harn entdeckten Derivate des Xanthins, das Heteroxanthin (Monomethylxanthin) und das Paraxanthin (Dimethylxanthin) ebenfalls schwer lösliche, krystallinische Natronverbindungen bilden. Nimmt man nun an, dass beim Heteroxanthin die Methylgruppe in c oder in a eingetreten ist, so befindet sich in seiner Natronverbindung das Natriumatom wahrscheinlich in a oder in c; b wird, wie schon bei den Kupferverbindungen der Xanthinkörper erwähnt wurde, nicht leicht durch ein Metall ersetzt. Das Paraxanthin ist ein Dimethylxanthin und als solches isomer mit dem Theobromin. Für letzteres hat E. Fischer[1]) nachgewiesen, dass es seine beiden Methylgruppen in a und c hat; das Paraxanthin wird also seine beiden Methylgruppen entweder in a und b oder b und c haben, sodass dann bei der Bildung der schwer löslichen Natriumverbindung das Natriumatom in c oder in a eintreten wird.

Bekanntlich hat E. Fischer das Bleisalz des Xanthins angewendet, um das Xanthin zu methyliren, und erhielt auf diese Weise das Theobromin. Gegenüber dem Bleisalz bietet nun das oben beschriebene primäre Natriumsalz den Vortheil, dass man bei seiner Behandlung mit Jodmethyl in Methylalkohol vielleicht erst ein Monomethylxanthin darstellen und dieses dann in ein Dimethylxanthin überführen kann. Es wäre

[1]) Fischer, „Ueber Kaffeïn, Theobromin, Xanthin und Guanin".

teressant zu wissen, ob das hierbei entstehende Monomethylanthin Heteroxanthin oder ein anderes Isomeres, ob ferner das Dimethylxanthin Theobromin, Paraxanthin oder noch ein anderes Isomeres ist.

Ich habe bereits versucht, die Methylirung des Xanthins durch 12 stündiges Erhitzen des völlig wasserfreien Xanthinnatrons mit Jodmethyl und Methylalkohol in einer zugeschmolzenen Röhre bei einer Temperatur von ca. 110° zu bewirken, erhielt aber kein Resultat. Ich behalte mir vor, den Versuch unter etwas anderen Verhältnissen zu wiederholen und eventuell die Methylgruppe durch Erhitzen des Xanthinnatrons mit methylschwefelsaurem Natron einzuführen.

VII. Episarkin, ein neuer Bestandtheil des menschlichen Harns.

Wie ich oben bei der Darstellung dss Xanthins und seiner Derivate aus dem menschlichen Harn bereits erwähnte, schieden sich bei der Weiterverarbeitung des erhaltenen Hypoxanthins neben diesem kleine Nädelchen aus, die sich durch ihre Krystallform deutlich von dem Hypoxanthin unterschieden. Da diese Nädelchen in Wasser schwerer löslich sind als das Hypoxanthin, so wurde zuerst versucht, diesen in Nädelchen krystallisirenden Körper, den ich wegen seines Vorkommens neben dem Hypoxanthin oder Sarkin als Episarkin bezeichnen will, durch wiederholtes fractionirtes Umkrystallisiren zu trennen; doch fand sich bald ein anderer bequemerer Weg, mittelst dessen die Trennung eine vollständige ist. Wenn man nämlich das Gemenge von Hypoxanthin und Episarkin in möglichst wenig verdünntem Ammoniak löst und dann diese Lösung mit einem Strome von Kohlensäure sättigt, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine wetzsteinförmige Nädelchen aus, welche beim Lösen in heissem Wasser wieder jene kleinen Säulchen des Episarkins auskrystallisiren lassen. Die auf diese Weise dargestellten Krystalle, die bis 1 Cm. Länge erreichen können, sind bisweilen in Büscheln vereinigt und vollkommen weiss und glasglänzend. Im trocknen Zustande bilden die Kryställchen eine asbestartige, filzige Masse; die Nadeln sind beständig und verwittern nicht. Ich gewann aus den ca. 1600 Lit. Harn, welche ich verarbeitet hatte, ungefähr 0,4 Grm. Episarkin;

doch ich glaube, dass wegen der verhältnissmässig leichten Löslichkeit des Silbersalzes des Episarkins in überschüssigem Ammoniak ein grosser Theil desselben der Fällung entgangen ist. Was die chemischen Eigenschaften des Episarkins anbelangt, so enthält dasselbe Stickstoff und ist frei von Schwefel. Dampft man das Episarkin mit Salpetersäure zur Trockne ein (Xanthinreaction), so bleibt ein gelber Rückstand, der sich beim Versetzen mit Natronlauge löst, indem die gelbe Farbe blasser wird. Beim Eindampfen mit Salpetersäure und Chlorwasser (Weidel'sche Reaction) bleibt ein weisser Rückstand, der sich in einer Ammoniakatmosphäre nicht verändert. Löst man hingegen etwas Episarkin in concentrirter Salzsäure, fügt etwas Kaliumchlorat hinzu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so färbt sich der weisse Rückstand in einer Ammoniakatmosphäre intensiv violett. Diese Reaction zeigt, dass das Episarkin zu den Xanthinkörpern thatsächlich in irgend welcher Beziehung stehen muss. Das Episarkin löst sich nur sehr schwer in heissem Wasser und ist in kaltem fast vollständig unlöslich. 20 Ccm. der gesättigten, kalten Lösung hinterliessen beim Eindampfen 0,0015 Grm. Rückstand, so dass die Löslichkeit des Episarkins in kaltem Wasser also ungefähr 1 : 13000 ist. In Salzsäure löst sich das Episarkin leicht; beim Verdunsten krystallisirt die salzsaure Verbindung im leicht löslichen, hübschen Nädelchen. Mit Natronlauge giebt das Episarkin keine unlösliche Verbindung; doch kann man, nach Analogien zu schliessen, annehmen, dass die wetzsteinförmigen Krystalle, welche, wie oben erwähnt, durch Kohlensäure aus der ammoniakalischen Lösung ausgeschieden werden, ein Ammoniumsalz des Körpers darstellen. Mit Silbernitrat giebt das Episarkin einen Niederschlag, welcher in HNO_3 unlöslich, in Ammoniak ziemlich leicht löslich ist. Im Uebrigen scheint sich das Silbersalz des Episarkins sehr ähnlich dem Silbersalz des Hypoxanthins zu verhalten; es liefert wahrscheinlich beim Behandeln mit kochender Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. analog dem Hypoxanthinsilber eine krystallinische salpetersaure Silberverbindung mit 1 Atom Silber, welche beim Digeriren mit verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade sich in die Silberverbindung mit 2 Atomen Silber verwandelt, da nämlich ein Theil des Episarkins in das Filtrat übergeht und

sich hier beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Mit Phosphorwolframsäure, Sublimat, ammoniakalischem Bleiessig werden weisse Niederschläge erhalten. Nach Massgabe all dieser Reactionen darf man also annehmen, dass hier eine neue, zu den Xanthinkörpern gehörige Verbindung vorliegt. Ausser mit dem Hypoxanthin hat das Episarkin auch manche Aehnlichkeiten mit dem von Kossel entdeckten Adenin, welches Stadthagen[1]) auch in dem Harne eines Leukämischen nachwies; es unterscheidet sich aber von dem Adenin und Hypoxanthin durch seine fast vollständige Unlöslichkeit in kaltem Wasser und von letzterem auch noch durch die Nichtfällbarkeit durch Pikrinsäure; ferner zeigt auch seine wässrige Lösung, wenn man sie mit Zink und Salzsäure reducirt, nach dem Filtriren alkalisch macht und dann längere Zeit an der Luft stehen lässt, nicht die für Hypoxanthin charakteristische rubinrothe Färbung. Vom Xanthin unterscheidet sich das Episarkin durch den negativen Ausfall der Xanthinreaction beim Eindampfen mit Salpetersäure, vom Heteroxanthin und Paraxanthin durch das Fehlen der unlöslichen Natronverbindung.

Was die chemische Zusammensetzung des Episarkins anbelangt, so konnte dieselbe wegen der geringen Menge an Substanz nicht mit absoluter Sicherheit ermittelt werden.

Die Elementaranalyse hat folgende Werthe ergeben:

1. 0,1088 Grm. Substanz lieferten 0,0531 Grm. H_2O und 0,1733 Grm. CO_2; entsprechend 5,42 % H und 43,45 % C.

2. 0,1045 Grm. Substanz gaben nach Dumas 35,6 Ccm. N bei 22° und 716 Mm. Druck, entsprechend 37,34 % N.

Diesen Werthen für O, H, N und C entspricht am besten die Molekularformel $(C_4H_6N_2O)_x$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_6N_2O$:
C_4	43,45	42,86 %
H_6	5,42	5,36 „
N_2	37,34	37,50 „
O	(13,79)	14,29 „ .

Welches die Constitution des Episarkins ist, ob dasselbe vielleicht das Derivat eines bereits bekannten Xanthinkörpers ist, das wird sich freilich erst entscheiden lassen, wenn eine grössere Menge des Körpers zur Verfügung steht, so dass man die Spaltungsvorgänge bei der Oxydation genauer untersuchen kann.

[1]) Stadthagen, Virchow's Archiv 109, 415.

Reactionen der Xanthinkörper

	Löslichkeit in Wasser	Einwirkung von conc. Natronlauge	Einwirk. von Bleiessig und Ammoniak	Einwirkung von Kupfersulfat
1. Harnsäure .	fast unlösl.	$C_5H_3NaN_4O_3+H_2O$ schw. l.	weisse, krystallinische Niederschläge	–
2. Xanthin . .	schwer lösl.	$C_5H_3NaN_4O_2+H_2O$ schw. l.		blaugrüner Niederschlag
3. Heteroxanth.	schwer lösl.	weisse Krystalle		blaugrüner Niederschlag
4. Paraxanthin	leicht lösl.	weisse Krystalle		blaugrüner Niederschlag
5. Theobromin	schwer lösl.	—		–
6. Caffeïn . . .	schwer lösl.	—		–
7. Guanin . . .	unlöslich	—		zeisiggrüner Niederschlag
8. Carnin . . .	in heissem H_2O leicht lösl.	—		bis
9. Hypoxanth.	schwer lösl.	—		grüner Niederschlag
10. Adenin . . .	löslich	—		schwach
11. Episarkin .	in kaltem H_2O unlöslich, in heissem schwer lösl.	—		–

Behufs besserer Orientirung über das Verhalten der Xanthin
derselben bei, wodurch gleichzeitig die Stellung des Episarkins gege

hinkörper.

ng'sche ng und OH.HCl	Phosphorwolframsäure	Quecksilberchlorid	Silbernitrat	Pikrinsäure	Weidel'sche Probe. Eindampfen mit HNO_3 u. Chlorwasser u. Einführ. i. eine Ammoniakatmosphäre	Xanthinreaction. Eindampfen mit HNO_3
				—		—
e, an der				—		gelber Rückst.,
oxydir-				—	Dunkel-	in NaOH dunkel-
bare					rosenrothe	purpurrothe
ieder-					Färbung	Färbung
hläge						—
	weisse Niederschläge	weisse Niederschläge	weisse Niederschläge	gelb. Niedschl.		—
—				—	—	—
—				—		—
e, an der				gelber	—	gelb, mit NaOH-
oxydir-				Niederschl.		purpurroth
bare				—	—	—
ieder-				—	—	—
hläge				—	—	—
—				—	—	—

n g.

ich noch obenstehende Tabelle der charakteristischen Reactionen anderen Gliedern hervorgeht.

Zur Intensitäts-Bestimmung der Strahlen;

von

Nic. Teclu.

In der Voraussetzung, dass sich das Radiometer von Crookes (1874) zu Diaphanitätsbestimmungen eignen könnte, habe ich getrachtet eine Methode zu finden, welche die Drehungsgeschwindigkeit der bestrahlten Radiometerschaufeln möglichst genau zu bestimmen geeignet ist.

Zu diesem Zwecke wurde das Radiometer in eine im Innern berusste, in der Richtung der Strahlen offene Metallhülse eingeschlossen, in welche seitlich unter einem Winkel von ca. 70° in der Höhe der Schaufeln eine 20 Cm. lange und 20 Mm. weite Metallröhre horizontal mündet. Diese Röhre ist im Innern ebenfalls berusst, und mit einer Glasröhre ausgekleidet. Das freie Ende derselben hat eine kreisrunde Oeffnung von 7 Mm. Durchmesser, durch welche man auf die Schaufeln des Radiometers sehen kann, wodurch ein Aufblitzen der Schaufeln bemerkbar wird, wenn in einer bestimmten Stellung zur Lichtquelle und zum Auge der durch die Schaufeln reflectirte Lichtstrahl in die Sehrichtung fällt. Benutzt man gleichzeitig ein Chronoskop, indem man dasselbe im Augenblicke des Aufblitzens einer sich vorbeibewegenden Schaufel in Gang setzt, während man von da ab die vorbeipassirenden Schaufeln abzählt, so ergiebt sich auf dem Chronoskop, wenn dasselbe beim Aufblitzen einer Schaufel wieder arretirt wird, für die gezählte Anzahl der Schaufeln die für diese Schaufelgänge entsprechende Zeit, aus welcher sich dann die Rotationsgeschwindigkeit einer Schaufel für eine Secunde ermitteln lässt. Dieser Vorgang bietet bei den Messungen eine sehr weitgehende Genauigkeit, indem man ein beliebiges Vielfaches eines Schaufelganges für eine Bestimmung wählen kann, wobei die etwa auftretenden Fehler, durch nicht genau genug eingehaltenes, gleichzeitiges Zählen und Ingangsetzen, sowie Arretiren des Chronoskopes, nur verschwindend kleine Differenzen ergeben. Zur bequemen und genauen Einstellung der Entfernungen zwischen den wirksamen Strahlen und dem

Radiometer[1]), ist die Lichtquelle auf einer in Millimeter eingetheilten, mit einem Nonius versehenen, meterlangen Metallschiene beweglich angebracht, an deren einem Ende feststehend sich das Radiometer befindet; durch diese Einrichtung können die Entfernungen auf Differenzen unter einem Millimeter eingestellt werden. Mit dieser Vorrichtung wurde der Versuch gemacht, die Beziehungen zwischen der Rotationsgeschwindigkeit der Radiometerschaufeln und den Entfernungen der Lichtquellen vom Radiometer festzustellen. Hierbei kam die Lichtquelle[2]) abwechselnd in eine Entfernung von 200 Mm. und 400 Mm. vom Radiometer in Verwendung, und es wurden stets bei jedem Versuche 100 Schaufelgänge abgezählt.[3])

Die Resultate waren folgende:

Versuch[4]):	Entfernung 200 Mm.:	Entfernung 400 Mm.:
1	53,1 Secunden	209,8 Secunden
2	52,9 „	211,0 „
3	53,1 „	212,5 „

Berechnet man aus diesen Daten die Schaufelgänge für eine Secunde, so ergiebt sich:

Versuch:	Entfernung 200 Mm.:	Entfernung 400 Mm.:
1	1,8832 Schaufelgänge	0,4766 Schaufelgänge
2	1,8904 „	0,4739 „
3	1,8832 „	0,4706 „ ,

woraus das Verhältniss der Schaufelgänge zu den entsprechenden Entfernungen folgt:

$$1{,}8832 : 0{,}4766 = 3{,}9513$$
$$1{,}8904 : 0{,}4739 = 3{,}9890$$
$$1{,}8832 : 0{,}4706 = 4{,}0017,$$

---

[1]) Zu diesen Versuchen wurden die gewöhnlichen Radiometer von Geissler benutzt.

[2]) Der Versuch wurde mit der Flamme eines Argand'schen Brenners ausgeführt.

[3]) Um die störenden Reflexwirkungen auf das Radiometer zu verhindern, wurden die Bestimmungen auf einem Tische ausgeführt, der von allen Seiten frei, mitten im Zimmer stand. Ueberdies war die Platte desselben mit mattem, schwarzem Papier belegt und ein schwarzes Baumwolltuch diente zur Umhüllung der glänzenden Bestandtheile des Apparates.

[4]) Alle Versuche wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt.

somit ausserordentlich nahe dem Verhältnisse von 1 : 4 rücksichtlich beider Entfernungen, entsprechend dem Lichtgesetze[1], womit die bestehende Analogie zwischen der Geschwindigkeit der Radiometerschaufeln und der Lichtintensität nachgewiesen erscheint.

Da unsere Lichtquellen nicht nur helle, sondern auch dunkle Strahlen aussenden, und somit die oben nachgewiesene Gesetzmässigkeit nur für die vereinigte Wirkung dieser beiden Strahlengattungen Geltung haben kann, so wurde der Versuch gemacht, auch die bestehenden Relationen zwischen Intensität und Entfernung der dunklen Strahlen für sich aufzufinden. Hierzu diente ein Glasballon von 1 Lit. Inhalt, dessen Glasdicke etwa 1 Mm. betrug. Mit demselben standen zwei Glasröhren von je 60 Cm. Länge und 1 Cm. Weite in Verbindung, von denen die eine der Röhren mit einem Glaskolben verbunden war. Dieser wurde mit destillirtem Wasser gefüllt, erhitzt, und das Wasser im Sieden erhalten, wobei durch eine geeignete Vorrichtung die auftretenden Licht- und Wärmestrahlen der Heizung, des Kolbens und der Glasröhre vom Glasballon abgehalten wurden; der entstandene Wasserdampf circulirte durch letzteren und setzte die Radiometerschaufeln eines centrisch vor den Ballon gestellten Radiometers in Bewegung. Es ergaben sich bei diesen Versuchen[2]) in einer Entfernung des Radiometers von 29,25 Mm.[3]) folgende Zahlen:

---

[1]) Nachträglich, durch die von Fried. Zöllner, Leipzig (1879) veröffentlichte Schrift, das Scalen-Photometer betreffend, wurde ich aufmerksam, dass Crookes in einer Abhandlung: Crookes' Radiometer an Instrument which revolves continnously under the Influence of Rodation (1876), wenn auch in anderer Weise, dieselbe Beobachtung gemacht hat.

[2]) Die Untersuchungen wurden in der Nacht, bei einem sehr schwachen Lichtscheine ausgeführt. In weiter Entfernung vom Radiometer war das Licht angebracht, welches auf die Radiometerschaufeln absolut keine bewegende Wirkung zu äussern vermochte, aber dennoch hinreichend hell war, um die Bewegungen derselben deutlich erkennen zu lassen.

[3]) Die Entfernungen bei den Versuchen mit Wasserdampf entsprechen der Distanz zwischen dem äussersten Rande des Glasballons und der Axe des Radiometers.

Rotationsgeschwindigkeit für je 100 Schaufelgänge in Secunden:	Rotationsgeschwindigkeit in einer Secunde:
150,8	0,6631
151,2	0,6614
150,8	0,6631
150,0	0,6667
150,0	0,6667
150,8	0,6631
151,2	0,6614
150,8	0,6631
151,2	0,6614
150,8	0,6631,

somit im Mittel 0,66331 Schaufelgänge in einer Secunde; ferner bei einer Entfernung von 39 Mm., bei je 100 Schaufelgängen:

Rotationsgeschwindigkeit für je 100 Schaufelgänge in Secunden:	Rotationsgeschwindigkeit in einer Secunde:
264,8	0,3776
264,0	0,3787
264,0	0,3787
266,4	0,3754
264,0	0,3787,

somit im Mittel 0,37782 Schaufelgänge in einer Secunde. Aus diesen Ergebnissen resultirt die Bestätigung dessen, dass für die dunklen Strahlen dieselbe Gesetzmässigkeit Geltung hat, wie für die hellen Strahlen, denn dem Lichtgesetze nach verhält sich:

$$0{,}66331 : x = 39^2 : 29{,}15^2,$$

aus welcher Gleichung sich für x der berechnete Werth von 0,3705 ergiebt, gegenüber dem gefundenen Werthe von 0,37782.[1])

Nach diesen Resultaten lag es nahe zu untersuchen, ob sich das Radiometer nicht zu photometrischen Zwecken[2]) eignen würde, umsomehr als auf Grund zahlreicher Versuche die Wirkung der dunklen Strahlen keine bedeutende zu sein schien.

In der Verfolgung dieses Gedankens untersuchte ich zunächst einige mir leichter zugängliche Lichtquellen, insbesondere

---

[1]) Dieses Gesetz wiesen auch schon J. H. Lambert u. Melloni auf ganz andere Weise nach.

[2]) Die Priorität dieser Idee gebührt Crookes, wie Fr. Zöllner in der oben angeführten Schrift erwähnt.

auf deren Eignung als Maassstab für die Beurtheilung der Lichtintensität, wobei der Grad ihrer Beständigkeit in Berücksichtigung kam.

Folgende Zahlen geben Aufschlüsse über diese Untersuchungen:

Englische Wallrathkerze.

Zahl der Secunden für 100 Schaufelgänge:	Rotationsgeschwindigkeit in einer Secunde (Intensität):
78,0	1,2821
83,6	1,1962
81,2	1,2315
82,5	1,2121
80,8	1,2346
78,0	1,2821
76,1	1,3141
75,0	1,3333
75,6	1,3228
81,3	1,2300.

Amylacetat-Lampe.

Zahl der Secunden für 100 Schaufelgänge:	Rotationsgeschwindigkeit in einer Secunde (Intensität):
93,7	1,0672
95,8	1,0438
97,2	1,0288
100,2	0,9980
100,4	0,9960
102,3	0,9775
106,6	0,9381
105,1	0,9515
106,6	0,9381
110,0	0,9091.

Leuchtgasflamme.[1])

Zahl der Secunden für 100 Schaufelgänge:	Rotationsgeschwindigkeit in einer Secunde (Intensität):
89,2	1,1211
85,2	1,1737
83,0	1,2048
82,4	1,2136
84,3	1,1862
77,8	1,2853
83,4	1,1990
82,6	1,2107
85,4	1,1710
69,7	1,4347.

[1]) Zu dieser Bestimmung wurde die Leuchtgasflamme eines Argand'schen Brenners benutzt; aus dem Glascylinder, an der Stelle, wo die Flamme am hellsten leuchtet, drangen die Lichtstrahlen nur durch einen horizontalen Spalt von 3 Mm.

Elektrische Glühlampe.

Zahl der Secunden für 100 Schaufelgänge:	Rotationsgeschwindigkeit in einer Secunde (Intensität):
104,6	0,9560
103,0	0,9709
103,0	0,9709
102,8	0,9728
102,2	0,9785
99,0	1,0101
99,4	1,0060
100,0	1,0000
104,2	0,9597
103,0	0,9707.

Aus obigen Zahlen ist ersichtlich, dass diese Lichtquellen keine sehr weitgehende Beständigkeit aufweisen[1]), selbst das elektrische Licht[2]), das constanteste unter diesen, steht diesbezüglich weit hinter der strahlenden Wirkung des Wasserdampfes, welcher mit Bezug auf radiometrische Messungen, sobald der Barometerstand in Berücksichtigung gezogen wird, allen Anforderungen zu genügen scheint, welche an eine leicht beschaffbare constante Einheitsgrösse zur Messung der Strahlen-Intensität im Allgemeinen gestellt werden könnte. Würde die Wirkung, welche 1 Lit.[3]) Wasserdampf von 100° bei normalem Barometerstande in der Entfernung von 100 Mm. vom Radiometer den Radiometerschaufeln in einer Secunde die Geschwindigkeit eines Schaufelganges verleiht, als Einheit angesehen werden, so könnte hiermit ein sicherer Maassstab für die Bestimmung der Strahlen-Intensität gewonnen sein.[4])

---

[1]) Hiermit wird die Methode von J. W. Draper (1847) und Zöllner (1859) und der Vorschlag von Louis Schwendler (1878), betreffend die Anwendung des elektrischen Stromes als Maassstab für die Lichteinheit, nicht tangirt.

[2]) Unsere Anstalt erhält den elektrischen Strom von der „Internationalen Elektricitäts-Gesellschaft."

[3]) Das Gefäss wäre von der Gestalt einer Kugel mit dem Inhalt eines Liters zu wählen, die Dicke der Wandung derselben hätte 1 Mm. zu betragen und als Material würde Glas oder ein Edelmetall zu verwenden sein.

[4]) Die Empfindlichkeit der Radiometer ist im Allgemeinen eine verschiedene; mit Bezug auf das bei diesen Arbeiten benutzte Radiometer, bei welchem in der Entfernung von 29,15 Mm. und dem Barometerstande von 748 Mm. die Bewegung der Schaufel 0,66331 eines Schaufelganges

Fernere Versuche bezogen sich auf die Oberflächenwirkung der dunklen Strahlenquellen. Bei diesen ergab sich zunächst, dass die Radiometerschaufeln, welche unter den früher angeführten Umständen in einer Entfernung von 29,25 Mm. eine Intensität von 0,66331 erlangten, in einer Entfernung von 112,5 Mm. stehen bleiben. Die Wärmestrahlen von 100° wirken somit unter diesen Umständen auf das angsführte Radiometer nicht mehr ein, und es würde dasselbe auch bei dem Maximum der Temperatur der dunklen Strahlen von 500°, dieselbe Grösse der Strahlenquelle vorausgesetzt, entsprechend der Gleichung:

$$0{,}66331 : 5 \times 0{,}66331 = 112{,}5^2 : x^2,\ x = 251{,}56,$$

bei einer Entfernung von 251,56 Mm. dieselbe Unempfindlichkeit zeigen.[1])

Zur Bestimmung der Strahlenwirkung bei verschiedenen Grössen der Strahlenquelle wurde das Radiometer in gleicher Entfernung centrisch, einmal vor einem Glasballon, dessen Durchmesser 160 Mm., das andere Mal vor einem solchen, dessen Durchmesser 75 Mm. betrug, gestellt. Nachdem der Wasserdampf regelmässig circulirte, waren die Rotationsgeschwindigkeiten der Radiometerschaufeln beim kleineren Ballon, dessen Oberfläche 17671,5 Mm.^{2} betrug: 0,3290, bei dem grösseren mit einer Oberfläche von 80424,96 Mm.^{2} 0,3902 Schaufelgänge in einer Secunde[2]), demnach:

$$\frac{80424{,}96}{17671{,}50} = 4{,}5511 \text{ und } \frac{0{,}3902}{0{,}3290} = 1{,}1860,$$

als die Verhältnisse der beiden Oberflächen und den beiden Intensitäten; es sind somit die Quadrate der Radien proportional den Intensitäten: $R_1^2 : R_2^2 = J_1 : J_2$.

---

in einer Secunde beträgt, ergiebt sich durch Umrechnung auf den normalen Barometerstand (nach Reis' Physik) die Intensität 0,6663 und für die Entfernung von 100 Mm. die Intensität 0,0566. Es ist somit: $\frac{1}{0{,}0566} = 17{,}6678445$ die Empfindlichkeit dieses Radiometers 17,6678445 mal kleiner als jene des theoretisch gedachten normalen.

[1]) Hieraus erklärt sich, warum die gelb leuchtende Flamme desselben Brenners eine ungleich grössere Wirkung auf die Radiometerschaufeln äussert, als die viel heissere blauleuchtende.

[2]) Das zu diesen Versuchen verwendete Radiometer war von mittlerer Empfindlichkeit.

Diesen Versuchen, welche bei Messungen mit dem Radiometer die sehr beschränkte Wirkung der dunklen Strahlen nachweisen, folgten photometrische Untersuchungen. Um bei diesen die Wirkung der dunklen Strahlen auszuschliessen, wurde die Lichtquelle beständig in einer Entfernung von 370 Mm. vom Radiometer erhalten.[1]) Letzteres war überdies unempfindlicher als das früher angewendete, es entsprach $\frac{1}{0{,}0375} = 26{,}66667$ und zeigte in einer Entfernung von 166,47 Mm. keine Reaction mehr auf dunkle Strahlen von 500°, welche von der Einheits-Wärmequelle ausstrahlten.

Geprüft[2]) wurden elektrische Glühlampen[3]) von angeblich 5, 10, 16, 32, 50 und 100 Kerzen Lichtstärke, für welche sich folgende wiederholt controlirte Werthe[4]) ergaben.

Lichtstärke:	Secunden für 100 Schaufelgänge:	Intensität:
5 Kerzen	450,4	0,2210
10 „	223,4	0,4476
16[5]) „	156,5	0,6389
32 „	67,2	1,4881
50 „	46,0	2,1739
100 „	22,1	4,5249

mithin für: 5 Kerzen Lichtstärke die Intensität 0,2210, welcher

[1]) Da die Versuche stets nur kurze Zeit in Anspruch nehmen, so können die dunklen Strahlen, welche durch Umsetzung der hellen Strahlen im Radiometerglase entstehen könnten, nicht zur Wirksamkeit gelangen.

[2]) Der Apparat für photometrische Zwecke unterscheidet sich von dem Eingangs erwähnten nicht wesentlich. Die Hülse, welche das Radiometer einschliesst, ist an einem Stative angebracht, um verschiedene Höhenstellungen zu ermöglichen. Eine Visirvorrichtung gestattet die genaue horizontale Einstellung des Radiometers mit der Lichtquelle; die wagrechte Stellung der Radiometerschaufeln wird durch Stellschrauben erreicht.

[3]) Diese, sowie die gewöhnlichen Lichtquellen haben eine verhältnissmässig sehr kleine Oberfläche; die dunklen Strahlen können hier somit auch mit Bezug auf die Lichtquellengrösse nicht zur Wirksamkeit gelangen.

[4]) Bei diesen Bestimmungen dürfen sich die Radiometerschaufeln nicht zu schnell und nicht zu langsam bewegen. Im ersteren Falle kann man mit Sicherheit nicht schnell genug zählen, und bei einem zu langsamen Gange der Schaufeln wird die Genauigkeit der Bestimmung durch das Trägheitsmoment der letzteren beeinträchtigt.

[5]) Die Glühlampe von 16 Kerzen Lichtstärke stand längere Zeit hindurch in Verwendung; die anderen kamen ganz neu zum Gebrauche.

Factor die Umrechnung der Intensität in Lichtstärke ermöglicht, wie folgt:

10	Kerzen	Lichtstärke	die	Intensität	2,03 × 0,2210 = 10,15
16	„	„	„	„	2,89 × 0,2210 = 14,45
32	„	„	„	„	6,73 × 0,2210 = 33,65
50	„	„	„	„	9,84 × 0,2210 = 49,20
100	„	„	„	„	20,47 × 0,2210 = 102,35

Berücksichtigt man die nicht zu weit gehende Schärfe der üblichen photometrischen Messungen, so lässt sich aus obigen Zahlen die Folgerung ziehen, dass die Intensitäten in geradem Verhältnisse stehen zu den vom Auge beobachteten Lichtstärken, somit $J_1 : J_2 = S_1 : S_2$, worin J_1 und J_2 die Intensitäten und S_1 und S_2 die Stärken der Lichtempfindung bedeuten. Mit Rücksicht auf die Lichtgleichung: $J_1 : J_2 = E_2^2 : E_1^2$ und Zusammenziehung beider Gleichungen folgt:

$$J_1 : J_2 = S_1 : S_2 = E_2^2 : E_1^2,$$

also $J_1 : J_2 = S_1 E_2^2 : S_2 E_1^2$, aus welcher Gleichung sich die Werthe bei photometrischen Messungen ergeben.

Demnach eignet sich das Radiometer in aussergewöhnlichem Maasse zu photometrischen Zwecken, umsomehr, als es mit gleicher Schärfe auch beim farbigen Lichte die Intensität zu bestimmen ermöglicht; es kann unter Umständen auch zu thermischen Bestimmungen verwendet werden.

Anschliessend an diese Versuche wurde nach dieser Methode auch die Lichtstärke des Sonnenlichtes einer den gegebenen Daten entsprechend annähernden Messung unterzogen. Am 9. Januar 1893, um $12^h\ 45^m$, bei anscheinend sehr klarem Himmel, liess ich die Sonnenstrahlen durch das geöffnete Fenster des Laboratoriums auf das Radiometer einwirken. Der Winkel, unter welchem die Strahlen das Radiometer trafen, betrug 22,5°. Die Schaufeln des angeführten unempfindlicheren Radiometers bewegten sich unter diesen Umständen viel zu rasch, um gezählt werden zu können, weshalb ein möglichst undurchsichtiges schwarzes Glas von 1,84 Mm. Dicke vor das Radiometer gestellt wurde. Die beobachteten Intensitäten waren:

Secunden für 100 Schaufelgänge:	Intensität:
36,0	2,7778
35,8	2,7932
36,3	2,7548

Mittel: 2,7753.

Da die Intensitäten der Strahlen sich verhalten wie die Sinus der Neigungswinkel der Lichtstrahlen gegen die Fläche, so ergiebt sich für senkrecht auffallende Strahlen als Intensität die Zahl 5,4679 für die Entfernung von 148,6667 Millionen Kilometer.[1]) Durch dasselbe Glas ergab die 49,18 Lichtstärke entsprechende Glühlampe eine Rotationsgeschwindigkeit von 1,4409 in der Entfernung von 370 Mm., woraus mit Bezug auf die früher angeführte Gleichung: $J_1 : J_2 = S_1 E_2^2 : S_2 E_1^2$ in welcher

J_1 die bewirkte Rotationsgeschwindigkeit durch das Sonnenlicht,
J_2 „ „ „ „ „ die Glühlampe,
S_1 die Stärke des Sonnenlichtes,
S_2 „ „ der Glühlampe,
E_1 die Entfernung der Sonne in Millimetern,
E_2 „ „ „ Glühlampe in Millimetern

bedeuten, nach Einführung der betreffenden Werthe:

$$5{,}4679 : 1{,}4409 = x \,.\, 370^2 : 49{,}18 \,.\, 148666667000000^2,$$

$$\text{somit } S_1 = \frac{5{,}4679 \times 49{,}18 \times 148666667000000^2}{1{,}4409 \times 370^2}$$

entspricht, oder für eine der Vorstellung zugänglichere Lichtstärke der Sonne, nämlich in der Entfernung von 1 Meter:

$$S_1 = \frac{5{,}4679 \times 49{,}18}{1{,}4409 \times 0{,}37^2} = 1363{,}23.$$

Nachdem ferner die Rotationsgeschwindigkeit der Radiometerschaufeln bei directer Wirkung der 49,18 Lichtstärke betragenden Glühlampe ohne Glasplatteneinschaltung 2,1739 beträgt, ergiebt sich aus der Gleichung:

[1]) Die dunklen Strahlen der Sonne äussern auf das hier benutzte Radiometer keine Wirksamkeit, denn dasselbe zeigt in der Entfernung von 166,48 Mm. von einer kugelförmigen Strahlenquelle dunkler Strahlen von 500° bei einem Radius von 63,05 Mm. an seinen Schaufeln keine Bewegungserscheinung. Nach der Gleichung $0{,}66331 : x = 166{,}48^2 : 29{,}15^2$, aus welcher $x = 0{,}0203$ folgt, entspricht aber diese Entfernung einer Intensität von 0,0203. Für den Sonnenkörper bei 500° ergiebt sich aus der Gleichung $63{,}05^2 : 697480000000^2 = 0{,}66331 : x$, die Intensität $x = 116379912$ für die Entfernung von 166,48 Mm., also für die Entfernung 148666667000000 Mm. aus der Gleichung $116379912 : x = 148666667000000^2 : 166{,}48^2$ eine verschwindend kleine Intensität von $x = 0{,}0000000000000001$ gegenüber der oben angeführten von 0,0203, welche als solche auch schon keine Reaction auf das Radiometer auszuüben vermag; und selbst die Verschiedenheit in der Beschaffenheit der Sonnenmasse als auch des Mediums im Weltraume dürften dieses Verhältniss nicht wesentlich beeinflussen.

1,4409 : 2,1739 = 1363,23 : x; x = 2056,79 Normal-Kerzen.[1])

Diaphanitätsbestimmungen[2]) erfordern eine vollständig constante Lichtquelle, oder es müssen die Versuche in der Weise ausgeführt werden, dass man sich von der jeweiligen Intensität des Lichtes unabhängig macht. Ersteres schien unmöglich, letzteres gelang durch folgende Vorrichtung. Der anfänglich benutzte Apparat wurde modificirt. Hinter der Lichtquelle wurde der Fuss eines gleich adjustirten Radiometers, mit der offenen Seite der Hülse dem Lichte zugekehrt, in die Messschiene eingeschoben, die horizontalen Röhren beseitigt, und vor das Radiometer gegen die Mitte zu ein Winkelspiegel aufgestellt, in dessen zwei Flügeln sich je eines der gegenüberstehenden Radiometer abspiegelten. Diese Spiegelbilder treffen auf einen ebenen Spiegel, welcher dicht vor der Lichtquelle, dem Winkelspiegel gegenüber angebracht ist. Wenn sich nun die Radiometerschaufeln der beiden Radiometer durch die Wirkung der Lichtquelle, welche sich zwischen den beiden Radiometern befindet, bewegen, so wird die Erscheinung des Aufblitzens der Schaufeln durch die im Winkel stehenden Spiegel auf den ebenen Spiegel reflectirt, wodurch man die Bewegungen der Schaufeln beider Radiometer gleichzeitig beobachten kann. Durch eine passende Stellung des Winkelspiegels gelingt es ohne Schwierigkeit, das Spiegelbild des ebenen Spiegels in der Weise einzustellen, dass die Schaufeln der beiden Radiometer nicht nur in gleicher Höhe nebeneinander erscheinen, sondern im Spiegelbilde sich scheinbar auch an ihren äussersten Spitzen fast berühren, wenn sie, auf der ganzen Fläche belichtet, erglänzen. Hierdurch lässt sich auf das Schärfste controliren, in welchem Verhältnisse zu einander die Schaufeln der beiden Radiometer sich bewegen; im Falle das gleichzeitige Aufleuchten der Schaufelpaare ohne Unterbrechung sich wiederholt[3]), dann ist die Rotations-

---

[1]) Bezieht man sich auf die Entfernung von 430 Mm. wie Bouguer (1725), welcher nach seiner Methode 11664 Wachskerzen Lichtstärke fand, so ergiebt sich 2056,79 : x = $0{,}43^2 : 1^2$; x = 11124 Lichtstärken.

[2]) Diaphanitätsbestimmungen führten nach anderen Methoden Saussure, dann de la Rive und Wild aus.

[3]) Bei diesen Versuchen wurde stets das fünfzigmalige Einspielen der Schaufelpaare beobachtet.

geschwindigkeit eine gleiche[1]), die Bewegungsgleichheit wird dann durch eine Veränderung der Lichtintensität dauernd nicht mehr verändert; die beiderseitigen Schaufeln bewegen sich schneller, oder langsamer, aber ihre Geschwindigkeit nimmt in demselben Verhältnisse zu oder ab.[2]) Durch diese Einrichtung wird die Bestimmung der Diaphanität mit dem Radiometer ausführbar, da dieselbe unabhängig wird von der jeweiligen Intensität der Lichtquellen; das zu prüfende Object wird vor eines der Radiometer gestellt und die Lichtquelle durch Verschieben in jene Stellung gebracht, von welcher aus die Schaufeln der beiden Radiometer eine gleiche Geschwindigkeit in ihrer Bewegung erhalten. Aus der sich ergebenden Entfernung zwischen der Lichtquelle und dem Radiometer, vor welchem das zu prüfende Object gestellt wurde, lässt sich die gesuchte Diaphanität ermitteln.

Nach dieser Methode wurde zunächst die Diaphanität des gewöhnlichen Spiegelglases untersucht. Glasplatten[3]) von der Dicke in Millimetern: 0,784, 1,57875, 3,03625, 7,6525 und 12,1, wurden der Reihe nach der Prüfung unterzogen, und hierbei folgende Resultate erhalten:

Plattendicke in Mm.	Entfernung vom Radiometer A[4]) in Mm.	Entfernung vom Radiometer B[4]) in Mm.
0,784	209,3	360,7
1,57875	206,8	363,2
3,03625	205,7	364,3
7,6525	203,3	366,7
12,1	199,4	370,6

[1]) Die gleiche Bewegungsgrösse der beiderseitigen Schaufelpaare kann auch an andern Erscheinungen erkannt werden; es können die beiderseitigen Radiometerschaufeln nach einander in gleichen Zeitintervallen erglänzen, allein in allen diesen Fällen ist eine sichere Beobachtung nicht möglich.

[2]) Da man kaum zwei gleich empfindliche Radiometer antreffen wird, so bewirkt eine Aenderung der Lichtintensität sofort auch eine Aenderung der Bewegungsgleichheit; diese Störung wird jedoch bald nachher wieder ausgeglichen.

[3]) Die Platten-Flächen hatten etwa 100 Cm.², ihre Dicke wurde als Mittel aus den Eckenmessungen angenommen.

[4]) Das Radiometer A ist jenes, vor welches das zu prüfende Object gestellt wurde; das andere Radiometer B wird stets direct vom Lichte bestrahlt. Die Entfernung zwischen der Radiometerglaswand und dem Objecte betrug in allen Fällen 10 Mm. Bei directer Bestrahlung beider

Die Werthe der hier ersichtlichen, abnehmenden Entfernungen gegen das Radiometer A, welche durch die Einschaltung der Glasplatten von verschiedener Dicke verursacht wurden, ergeben sich aus den Entfernungen des Radiometers B, indem zunächst nach dem experimentell gefundenen Verhältnisse 227 : 343 die gleichwerthigen Entfernungen der Radiometer, die Entfernung für das Radiometer A berechnet, und aus diesen Entfernungen die zugehörigen Intensitäten ermittelt wurden. In folgenden Zahlen sind die diesbezüglichen Resultate zusammengefasst:

Plattendicke:	Entfern. des Radiom. B:	Berechn. Entfern des Radiom. A[1]):	Rotationsgeschwindigk.[2]) d. Radiometerschaufeln A:
0,784	360,7	238,7	1,4021
1,57875	363,2	240,4	1,3824
3,03625	364,3	241,1	1,3744
7,6525	366,7	242,7	1,3563
12,1	370,6	245,3	1,3277

Die sich hier ergebenden Beziehungen zwischen den Plattendicken und den Rotationsgeschwindigkeiten, d. h. den Diaphanitäten, gestatten eine Verallgemeinerung. Da von einer Platte von der Dicke d_1 die Intensität i_1, für die Dicke d_2 die Intensität i_2 beobachtet wurde, so ergiebt sich hieraus, dass bei Zunahme der Plattendicke um $d_2 - d_1$ die Intensität um $i_1 - i_2$ abnimmt, und daraus folgt für die Zunahme der Dicke der Platte um 1 als Abnahme der Intensität $\frac{i_1 - i_2}{d_2 - d_1}$. Geht man also jedesmal von einer bekannten Plattendicke etwa d_1 und der hierfür beobachteten Intensität i_1 aus, so hat man für eine um δ dickere Platte als diese, da die Intensität um $\left(\frac{i_1 - i_2}{d_2 - d_1}\right) \cdot \delta$ abgenommen hat, als zugehörige Intensität $i_1 - \left(\frac{i_1 - i_2}{d_2 - d_1}\right) \cdot \delta$.

Ist dagegen die Platte um δ dünner, so wird die Intensität um den obigen Betrag $\left(\frac{i_1 - i_2}{d_2 - d_1}\right) \cdot \delta$ zugenommen haben, also sein: $i_1 + \left(\frac{i_1 - i_2}{d_2 - d_1}\right) \cdot \delta$, und fasst man den Ausdruck $\frac{i_1 - i_2}{d_2 - d_1}$ als Con-

Radiometer war das Einspielen der Schaufeln in der Entfernung von 227 Mm. vom Radiometer A und 343 Mm. vom Radiometer B beobachtet worden.

[1]) Nach der Gleichung $360{,}7 : x = 343 : 227$.

[2]) Aus der Gleichung: $1{,}5504 : x = 238{,}7^2 : 227^2$.

stante α auf, so hat man für die Zunahme und Abnahme der Intensität $i_1 - \alpha\delta$ und $i_1 + \alpha\delta$. Entspricht in den obigen Bestimmungen $i_1 = 1{,}4021$; $i_2 = 1{,}3277$; $d_1 = 0{,}784$; $d_2 = 12{,}1$, so ergiebt sich als Constante α die Zahl $\frac{1{,}4021-1{,}3277}{12{,}1-0{,}784} = 0{,}006575$, welche folgende berechnete Intensitäten ergiebt:

Plattendicke:	Gefund. Intensität:	Berechn. Intensität:
0,784	1,4021	1,4021
1,57875	1,3824	1,3917
3,03625	1,3744	1,3872
7,6525	1,3563	1,3569
12,1	1,3277	1,3277.

Die nahe Uebereinstimmung der hier auftretenden gefundenen und berechneten Werthe lässt erkennen, dass das Licht, nachdem es beim Eindringen in das Glas einen gewissen Widerstand überwunden hat, in demselben Verhältnisse geschwächt wird, als die Dicke des Glases zunimmt. In diesem speciellen Falle würde, da: $0{,}006575 \cdot x = 1{,}4021$, woraus sich $x = 213{,}25$ ergiebt, bei Einschaltung einer 213,25 Mm. dicken, aus demselben Materiale hergestellten Glasplatte eine Bewegung der Schaufeln des zu obigen Versuchen verwendeten Radiometers durch die Lichtintensität einer Glühlampe von 14,43 Lichtstärke nicht mehr stattfinden.

Die folgenden Diaphanitätsbestimmungen betreffen Flüssigkeiten[1]), welche in einer Schicht von 3 Mm. der Prüfung unterzogen wurden.

Substanz	Abgelesene Entfetnung vom Radiomet. A in Mm.	Entsprechende Entfernung vom Radiom. B in Mm.	Berechnete Entfernung vom Radiom. A in Mm.	Diaphanität	Diaphanität für Wasser = 100
Destillirtes Wasser . . .	134,9	435,1	287,9	0,9635	100,00
Gesättigte Zuckerlösung	137,7	432,3	286,1	0,9760	101,29
Schwefelkohlenstoff . . .	204,5	365,5	241,9	1,3653	141,70
Gesättigte Alaunlösung .	132,9	437,1	289,3	0,9545	99,06
Gesättigte Weinsäurelös.	134,6	435,4	288,1	0,9625	99,89
Chloroform	198,6	371,4	245,8	1,3223	137,24
Toluol	182,9	387,1	256,2	1,2171	126,32
Benzol	186,4	383,6	253,9	1,2393	128,62

[1]) Das Gefäss, in denen die Flüssigkeiten zur Untersuchung gelangten, war aus Spiegelglasplatten hergestellt; die organischen Verbindungen stammen von der Firma C. A. F. Kahlbaum.

Substanz	Abgelesene Entfernung vom Radiomet. A in Mm.	Entsprechende Entfernung vom Radiom. B in Mm.	Berechnete Entfernung vom Radiom. A in Mm.	Diaphanität	Diaphanität für Wasser = 100
Xylol	181,1	388,9	257,4	1,2039	124,95
Aethylalkohol	151,2	418,8	277,2	1,0397	107,91
Aethyläther	171,0	399,0	264,1	1,1454	118,88
Methylalkohol	148,8	421,2	278,8	1,0278	106,67
Pyridin	177,4	392,6	259,8	1,1836	122,84
Propylalkohol	159,2	410,8	271,9	1,0806	112,15
Amylen	176,0	394,0	260,8	1,1746	121,91
Benzylchlorid	184,2	385,8	255,3	1,2257	127,21
Isopropylalkohol	158,2	411,8	272,5	1,0759	111,67
Ameisensäure	134,7	435,3	288,1	0,9625	99,89
Essigsäure	154,0	416,0	275,3	1,0541	109,40
Propionsäure	157,2	412,8	273,2	1,0704	111,09
Buttersäure	161,1	408,9	270,6	1,0910	113,23
Valeriansäure	163,8	406,2	268,8	1,1057	114,76
Milchsäure	141,1	428,9	283,8	0,9919	102,95
Terpentinöl	178,7	391,3	258,9	1,1917	123,68
Oleïnsäure	169,5	400,5	265,1	1,1368	117,99
Allylalkohol	156,6	413,4	273,6	1,0672	110,76
Trimethylcarbinol	166,8	403,2	266,8	1,1223	116,48
Amylbenzoat	179,1	390,9	258,4	1,1965	124,18
Aethylbenzoat	182,1	387,9	256,7	1,2124	125,83
Aethyloxalat	181,3	388,7	257,2	1,2076	125,33
Amylnitrat	183,9	386,1	255,5	1,2239	127,03
Kaltgepresstes Leinöl	177,5	392,5	259,8	1,1836	122,84
Kaltgepresstes Rüböl	177,5	392,5	259,8	1,1836	122,84
Gesätt. Chlornatriumlös.	142,7	427,3	282,7	0,9996	103,75
Gesätt. Oxalsäurelösung	132,2	437,8	289,7	0,9519	98,79
Gesätt. Citronensäurelös.	137,8	432,2	286,0	0,9767	101,37
Gesätt. Borsäurelösung	134,2	435,8	288,4	0,9605	99,69
Gesätt. Boraxlösung	133,0	437,0	289,2	0,9552	99,14
Methylformiat	176,1	393,9	260,7	1,1758	122,03
Aethylbutyrat	179,5	390,5	258,4	1,1965	124,18
Aethylacetat	182,1	387,9	256,7	1,2124	125,83
Methylvalerat	179,3	390,7	258,6	1,1946	123,99
Methylbutyrat	181,5	388,5	257,1	1,2086	125,44
Glycerin (95 %)	144,0	426,0	281,9	1,0053	104,34
Isobutylalkohol	163,0	407,0	269,4	1,1008	114,25
Gesätt. Ammoniaklösung	134,6	435,4	288,5	0,9599	99,62
Chlorbenzol	190,8	379,2	250,9	1,2691	131,72
Tetrachlorkohlenstoff	209,6	360,4	238,5	1,4045	145,77
Butylalkohol	163,2	406,8	269,2	1,1024	114,42
Copaïvaether	175,9	394,1	260,8	1,1746	121,91
Amylalkehol	166,3	403,7	267,2	1,1192	116,16
Glasplatte [1]	203,3	366,7	242,7	1,3563	140,77
Glasgefäss [2] (Luft)	205,2	364,8	241,4	1,3707	142,26

[1]) Unter dieser Glasplatte ist das angewendete Glasgefäss zu verstehen, das durch Glas ausgefüllt gedacht wird, somit eine diesen Dimensionen entsprechende Glasplatte.

[2]) Glasgefäss leer.

Ich behalte mir vor, diese Arbeiten weiter fortzusetzen, doch soll jetzt schon auf einige besonders auffallende Erscheinungen in diesen Bestimmungen aufmerksam gemacht werden.

Die Diaphanitäten decken sich nicht mit andern physikalischen Eigenschaften.

Die gesättigten, wässrigen Lösungen zeigen sehr unbedeutende Diaphanitätsdifferenzen:

Wasser . . .	100,00	Borsäure . .	99,69	Weinsäure .	99,89
Chlornatrium .	103,75	Borax . . .	99,14	Ammoniak .	99,62
Oxalsäure . .	98,79	Zucker . . .	101,29		
Citronensäure .	101,37	Alaun . . .	99,06		

Die Diaphanität der Verbindungen aus der Fettreihe steigt mit dem wachsenden Molekulargewichte:

Methylalkohol . . .	106,67	Ameisensäure . . .	99,89
Aethylalkohol . . .	107,91	Essigsäure	109,40
Propylalkohol . . .	112,15	Propionsäure . . .	111,09
Butylalkohol	114,42	Buttersäure . . .	113,23
Amylalkohol	116,16	Valeriansäure . . .	114,76.

Die Diaphanität der Verbindungen aus der aromatischen Reihe fällt mit dem wachsenden Molekulargewichte:

Benzol	128,62
Toluol	126,32
Xylol	124,95.

Die isomeren Verbindungen zeigen je nach ihrer Constitution gleiche, oder sehr divergirende Diaphanität:

Essigsäure	109,40	Methylvalerat	128,99
Methylformiat . . .	122,03	Aethylbutyrat	124,18
Aethylacetat . . .	125,83	Propylalkohol	112,15
Buttersäure	113,23	Isopropylalkohol . . .	111,67
Methylbutyrat . . .	125,44	Butylalkohol	114,42
Valeriansäure . . .	114,76	Isobutylalkohol . . .	114,25.

Tetrachlorkohlenstoff zeigt eine grössere Diaphanität, als die Luft, und Schwefelkohlenstoff übertrifft hierin das Glas:

Tetrachlorkohlenstoff	145,77
Luft	142,26
Schwefelkohlenstoff	141,70
Glas	140,77.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im März 1893.

Die Constitution des Morphins.

von

G. N. Vis.

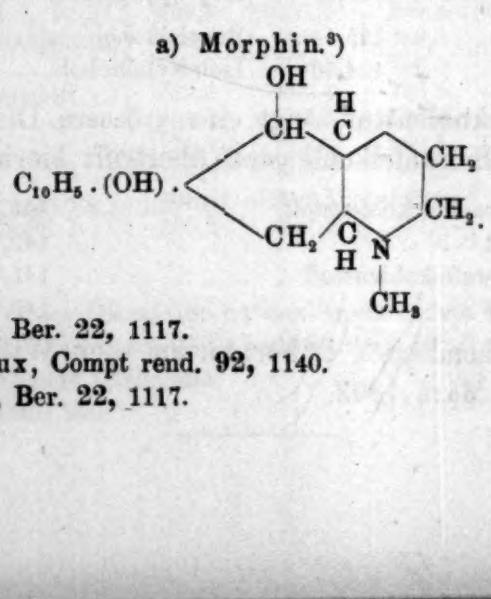
Betrachtet man die Alkaloide der Cocablätter, so bemerkt man, dass sie alle, soweit ihre Constitution aufgeklärt ist, eng miteinander zusammenhängen; und von den Alkaloiden der Chinarinden wird heutzutage doch wohl niemand mehr bezweifeln, dass sie sich alle vom Chinolin ableiten. Bei dieser Ueberlegung erscheint es im höchsten Grade zweifelhaft, dass das Morphin im Gegensatz zu den übrigen Opiumalkaloiden, soweit wir dieselben kennen, kein Isochinolinderivat, sondern ein Phenanthrenderivat mit dem von Knorr als solchen bezeichneten Morpholinring sein sollte.[1])

Die Knorr'sche Formel für das Morphin steht schon seit einigen Jahren unangefochten da, muss aber fallen, da bei der kritischen Durchsicht der Knorr'schen Arbeit, speciell der Schlüsse aus seinen Untersuchungen und der Uebertragung seiner Formel auf naheliegende Derivate des Morphins, Umstände sich ergeben, welche keine befriedigende Lösung in der aufgestellten Formel finden. Jedoch hiervon später.

Von der ganzen Reihe der Opiumalkaloide ist nur für wenige eine Formel mit mehr oder weniger Berechtigung aufgestellt, aus welcher dann mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit sich solche für die verwandten Alkaloide ableiten, so z. B. für Codeïn, als Methyläther des Morphins[2]) aus der Morphinformel.

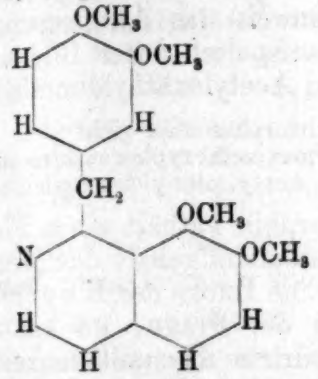
Diejenigen Alkaloide, für welche Formeln aufgestellt wurden, sind:

a) Morphin.[3])

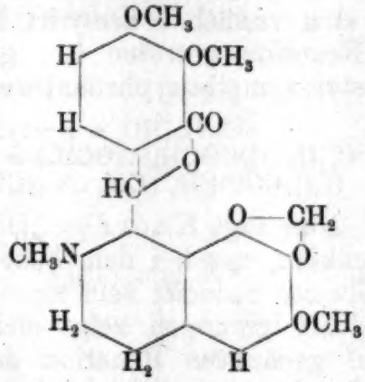


[1]) Knorr, Ber. 22, 1117.
[2]) Grimaux, Compt rend. 92, 1140.
[3]) Knorr, Ber. 22, 1117.

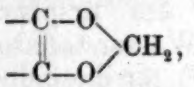
b) Papaverin.[1])



c) Narcotin.[2])



Auch bei kritischer Betrachtung erscheinen die beiden letzten Formeln, abgesehen von der Stellung einiger Gruppen, so z. B. der zwei OCH_3-Gruppen im Isochinolinkern beim Papaverin oder der Constitution der Gruppe



deren Kenntniss leider noch sehr mangelhaft ist) richtig, und die reichen vollkommen aus, die mit den betreffenden Körpern angestellten Reactionen zu erklären. Anders beim Morphin. Einen principiellen Fehler bei der Morphinformel Knorr's muss ich gleich erwähnen. Das Morphin verbindet sich in Gegenwart von Alkali mit Jodmethyl unter Bildung des Jodmethylates vom Monomethyläther des Morphins, d. h. des Codeïnjodmethylates. Dieser Körper giebt mit Alkalien gekocht das sogenannte Methylmorphimethin.[3])

Der Vorgang, in Formeln ausgedrückt, ist:

$$\text{Morphin} = C_{16}H_{14}.(OH)_2.O.N.CH_3$$

giebt

$$\text{Codeïnjodmethylat} = C_{16}H_{14}.(OH).(OCH_3).O.N.J.(CH_3)_2,$$

welcher Körper mit Alkalien Jodkalium, Wasser und Methylmorphimethin

$$= C_{16}H_{13}.(OH).(OCH_3).O.N.(CH_3)_2 = C_{19}H_{23}O_3N \text{ liefert.}$$

Das Methylmorphimethin spaltet sich mit Essigsäureanhydrid, und das Verdienst der Bestimmung beider Spaltungsprodukte gebührt Knorr.[4])

[1]) Goldschmiedt, Wien. Mon. 9, 353.
[2]) Roser, Ann. Chem. 254, 357.
[3]) Hesse, das. 222, 211.
[4]) Knorr, Ber. 22, 1113.

Er wies nach, dass sich das Methylmorphimethin, nachdem es sich zunächst acetylirt hat, soweit das Ausgangsmaterial in Reaction getreten ist, glatt aufspaltet unter Bildung von Acetyloxymethoxyphenanthren und Acetyloxäthyldimethylamin.

$C_{21}H_{25}NO_4$ = Acetylmethylmorphimethin giebt
$C_{14}H_8 . (OCOCH_3) . (OCH_3)$ = Acetyloxymethoxyphenanthren und
$(CH_3COO)CH_2 . CH_2 . N . (CH_3)_2$ = Acetyloxäthyldimethylamin.

Nun sagt Knorr[1]): „Das Morphin enthält einen Phenanthrenkern, der bei dem hohen Wasserstoffgehalt des Morphins theilweise reducirt sein muss." Eine Lücke der Knorr'schen Schlussfolgerungen zeigt sich bei der Frage, wo bei dieser eben genannten Reaction der hydrirte Phenanthrenkern geblieben ist; es resultirt ja ein nicht hydrirtes Phenanthrenderivat.

Bei der Bildung eines Jodmethylates oder Aethers treten keine als hydrirende Wasserstoffatome angelagerte in Reaction, ebenso wenig bei der Spaltung des Jodmethylates mit Alkalien, auch nicht bei der Acetylirung, und doch soll bei der Spaltung mit Essigsäureanhydrid der ursprünglich vierfach hydrirte Phenanthrenkern seine Wasserstoffatome verlieren!

Zwar giebt Knorr[2]) für diese doch gewiss auffallende Reaction eine plausibel erscheinende Erklärung, und es ist meines Erachtens nur dem Umstande zuzuschreiben, dass die Knorr'sche Morphinformel Anerkennung gefunden hat.

Wenn es auch unstreitig feststeht, dass bei gewissen Reactionen des Morphins ein Phenanthrenderivat entsteht[3]), so braucht das Morphin noch kein Phenanthrenderivat zu sein.

Ich stelle somit als erste Behauptung auf:

Das Morphin ist kein Phenanthrenderivat, sondern enthält einen Atomcomplex, welcher sich bei gewissen Reactionen zum Phenanthrenkern schliessen kann,

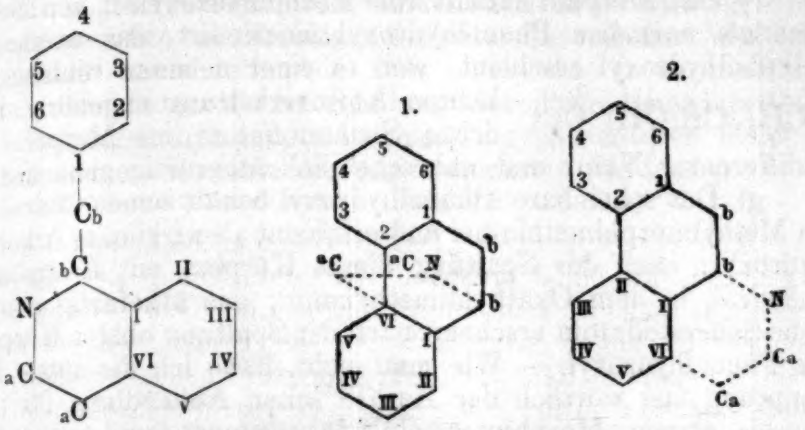
und als zweite:

Das Morphin ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Narcotin und Papaverin, d. h. es ist ebenso wie diese ein Phenylisochinolylmethanderivat.

Zum Belege dafür, dass aus dem Phenylisochinolylmethanskelett unter Abspaltung von N und zweimal C leicht das Phenanthrenskelett sich bilden kann, diene die folgende Betrachtung: Bei untenstehendem Skelett kann unter Abspaltung von C_a, C_a und N die Bindung beider Benzolkerne entweder bei 2 mit II, resp. VI oder bei 6 mit II, resp. VI eintreten, es resultirt in allen Fällen der Phenanthrenkern, indem C_b, C_b zum Aufbau des sog. mittleren Benzolkernes dienen.

---

[1]) Knorr, Ber. 22, 1113. [2]) Das. S. 1118.
[3]) Fischer u. Gerichten, Ber. 19, 793. — Gerichten u. Schroetter, das. 15, 2179; Ann. Chem. 210, 396.



Die zwei anderen Möglichkeiten ergeben sich durch Drehung des oberen Phenylschemas (mit 1—6 bezeichnet) um 180° um die Axe 1.4. Bei der Knorr'schen Spaltung des Methylmorphimethins tritt die Schliessung in der Weise, wie bei 1 angedeutet, ein.

Fasst man das ganze durch die bisherigen Untersuchungen gewonnene thatsächliche Material und die daraus sich ergebenden Folgerungen in Kürze zusammen, so ergiebt sich:

a) Das Stickstoffatom im Morphin ist methylirt.[1])

b) Das Morphin ist eine tertiäre Base.[2])

c) Das Morphin liefert bei gewissen Reactionen Pyridin[3]), enthält also wahrscheinlich den Pyridinring.

d) Die Ueberführung von Morphinderivaten in solche des Phenanthrens ist eine häufig beobachtete Thatsache[4]); wenn das Morphin keinen Phenanthrenkern enthält, so ist doch die Möglichkeit der Schliessung zu einem solchen ungemein leicht gegeben.

e) Das Morphin giebt bei geeigneter Oxydation Pikrinsäure[5]) und beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure.[6]) Beide Reactionen machen das Vorhandensein eines Benzolkernes im Morphin wahrscheinlich; die zuletzt angeführte Reaction lässt für das Morphin auf analoge Constitution mit dem Papaverin schliessen, welches bei der Alkalischmelze ebenfalls Protocatechusäure liefert.[7])

---

[1]) Knorr, Ber. 22, 183. [2]) Das.

[3]) Gerichten u. Schroetter, Ann. Chem. 210, 397. — Wright, Ber. 6, 829.

[4]) Fischer u. Gerichten, Ber. 19, 793. — Knorr, das. 22, 181. Gerichten u. Schroetter, das. 15, 2179; Ann. Chem. 210, 396.

[5]) Chastaing, Compt. rend. 94, 44.

[6]) Barth u. Weidel, Wien. Mon. 4, 701. — Wertheim, Ann. Chem. 37, 210.

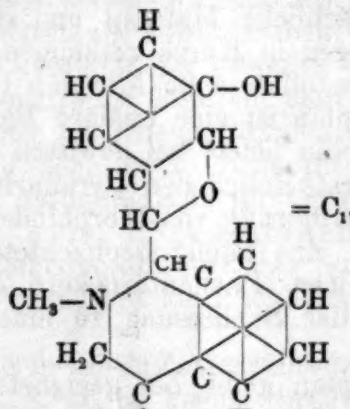
[7]) Goldschmiedt, Wien. Mon. 4, 705.

f) Das Morphin enthält zwei Phenolhydroxyle[1]), von denen eins als normales Phenolhydroxyl functionirt, das zweite als Alkoholhydroxyl erscheint, weil es einer nebenan veranschaulichten Atomverkettung angehört. Das dritte Sauerstoffatom im Morphin ist indifferenter Natur und wahrscheinlich ätherartig gebunden.

$CH_2.CH(OH).C\equiv$

g) Das scheinbare Alkoholhydroxyl behält seinen Charakter im Methylmorphimethin bei und erscheint als wirkliches Alkoholhydroxyl, nach der Spaltung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid, in dem Oxäthyldimethylamin; das ätherartig gebundene Sauerstoffatom erscheint nach der Spaltung obigen Körpers als Phenolhydroxyl. — Wie man sieht, habe ich die letzte Behauptung fast wörtlich der Knorr'schen Abhandlung für den Beweis seiner Morphinformel[2]) entnommen (und zwar mit Absicht), nur mit einer kleinen aber sehr wesentlichen Aenderung. Es ist nämlich nicht, wie Knorr meint, das scheinbare Alkoholhydroxyl, welches im Phenanthrenderivat als Phenolhydroxyl erscheint, sondern das ätherartig gebundene Sauerstoffatom.

Mit Berücksichtigung der Formeln für das Papaverin und Narcotin ergiebt sich aus diesen Betrachtungen für das Morphin die Formel:



$= C_{17}H_{19}NO_3$,

in welcher nur die Stellung der Hydroxylgruppe am Benzolkern noch unentschieden ist.[3])

---

[1]) Becket u. Wright, Chem. Soc. [2] **13**, 23; Hesse, Ann. Chem. **222**, 205.

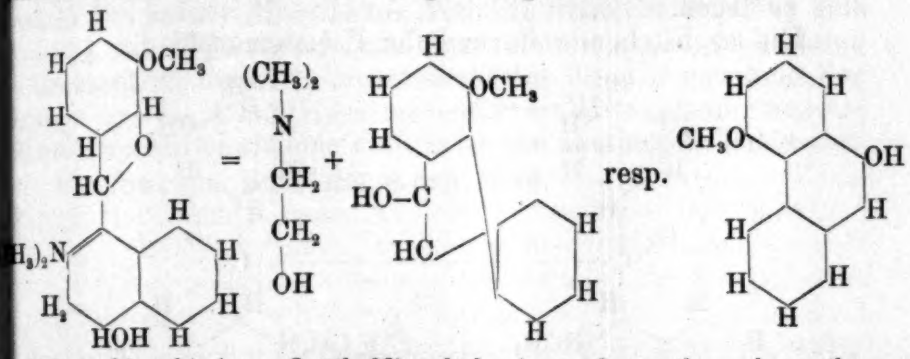
[2]) Knorr, Ber. **22**, 1117.

[3]) Die Möglichkeit, dass die zwei Wasserstoffatome, welche zur Bildung des Dihydrobenzolkernes dienen, eine andere Stellung haben, etwa an den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen des Pyridin- und Benzolkernes gelagert sind, halte ich, wenn auch nicht für ausgeschlossen, so doch für sehr unwahrscheinlich. Siehe folgende Seite unter 2.

Bemerkung. Polstorff, Ber. **13**, 98, erhielt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin ein Tribenzoylmorphin, welche Thatsache von Wright u. Rennie, Chem. Soc. **1880**, 609, bestritten wird. Auch

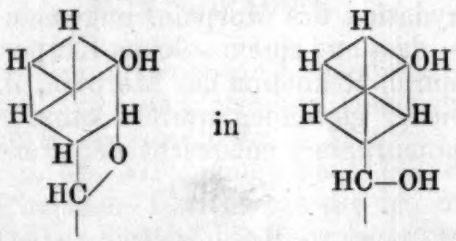
Eine Interpretation der Reactionen und Spaltungen des Morphins wird die Richtigkeit dieser Formel des Weiteren beleuchten.

1. Die Knorr'sche Spaltung des Methylmorphimethins in Oxäthyldimethylamin und Oxymethoxyphenanthren findet in nachstehenden Formeln die ungezwungenste Erklärung.

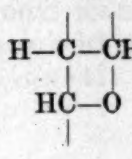


Methylmorphimethin [1]) = Oxäthyldimethylamin + Oxymethoxyphenanthren.
(Siehe unten.)

2. Die Bildung eines Tribenzoylmorphins (siehe die Bemerkung auf S. 588), wie ein solches aus den Analysen Polstorff's unzweifelhaft hervorgeht, lässt sich leicht erklären, wenn man den Uebergang der Gruppe



annimmt, was mir unter den obwaltenden Versuchsbedingungen wohl zulässig erscheint. Der Vorwurf, dass hier eine ätherartige Bindung ohne Weiteres gelöst werden soll, wiegt nicht schwer, da unsere Kenntnisse über die Oeffnung von Ringen, welche dem nebenstehenden Schema entsprechen, noch vollständig gleich Null sind; hiermit ist eine dritte Hydroxylgruppe im Morphin vorhanden und die Möglichkeit der Bildung eines Tribenzoylmorphins gegeben.



---

wenn Polstorff Recht hat, woran nach seinen Analysen nicht zu zweifeln ist, so lässt sich für ein Tribenzoylmorphin mit der neuen Formel leicht eine Erklärung finden.

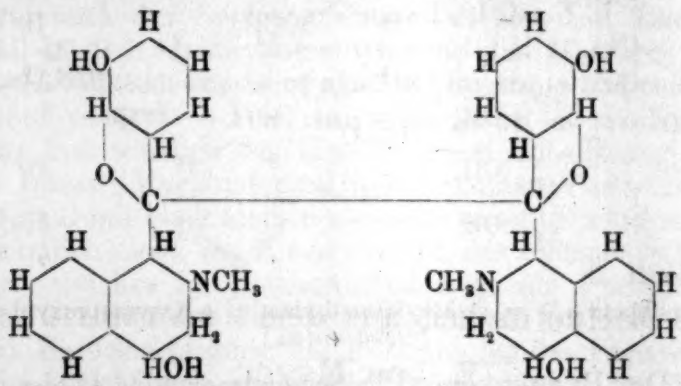
[1]) Diese Formel ist der Einfachheit halber gewählt, ohne dass ich mich dadurch über den Vorgang bestimmt entscheiden möchte, welcher stattfindet, wenn man in den Halogenalkyladditionsprodukten das Halogen durch OH ersetzt und Wasser abspaltet.

Auch lässt die Annahme dieser Spaltung, auf die Knorr'sche Reaction übertragen (die Versuchsbedingungen sind ja ähnliche), den Vorgang der Spaltung ungemein leicht erscheinen.

3. Leider giebt es derartig quantitativ sich vollziehende Reactionen beim Morphin nur wenige.

Es bleibt mir noch übrig, einige Derivate des Morphins klar zu legen.

Die nachstehende Formel für Pseudomorphin[1]):

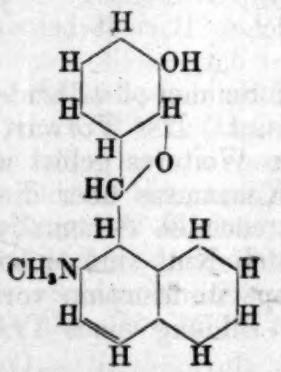


welches nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{19}NO_3 + O = H_2O + C_{34}H_{36}N_2O_6$$

aus Morphin entsteht, erklärt die leichte Bildung jenes Körpers bei jeglicher Oxydation des Morphins ungemein einfach. Auch ist es ersichtlich, dass aus einem solchen Körper, nämlich einem Aethanderivat, durch Reduction das Morphin, d. i. ein Methanderivat, nicht wieder gewonnen werden kann.[2])

4. Das Apomorphin[3]) entspricht der Formel:



[1]) Pseudomorphin (Hesse) = Oxymorphin (Pelletier) = Oxydimorphin (Polstorff) = Dehydromorphin (Donath). Die Litteratur beschränkt sich wesentlich auf: Polstorff, Ber. **19**, 1761. — Hesse, Ann. Chem. **235**, 232. — Donath, dies. Journ. [2] **33**, 562.

[2]) Donath, dies. Journ. [2] **33**, 562.

[3]) Meyer, Ber. **4**, 121. — Matthiessen u. Wright, Ann. Chem. Supplt. **7**, 172 u. 179.

ir deren Richtigkeit ich folgendes anführen möchte. Bekanntch entsteht das Apomorphin aus dem Morphin unter Wasserbspaltung (aus Codeïn unter Chlormethyl- und Wasserabspaltung) urch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzinklösung. Dass icht etwa die Hydroxylgruppe, welche am Benzolkern lagert, Reaction getreten ist, findet eine Stütze darin, dass das odeïn bei kurzer Einwirkung von Chlorzinklösung, ohne Abpaltung von Chlormethyl, ein Apocodeïn = $C_{18}H_{19}NO_2$ unter Wasseraustritt liefert[1]); ferner erscheint die Umwandlung der Gruppe $-CH_2.CH(OH)-$ zu $-CH=CH-$ durch wasserntziehende Mittel als eine natürliche und anerkannte Thatsache.

Freiburg i. B., Mitte April 1893.

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.

10. Weiteres zur Kenntniss des „Benzolazocyanessigäthers“;

von

F. Krückeberg.

Eine kurze, soeben erschienene Abhandlung von A. Haller nd Brancovici[2]) über den gleichen Gegenstand veranlasst ich, im Anschluss an meine vor 5 Monaten veröffentlichte Notiz (dies. Journ. 46, 579), einige neue Beobachtungen mittheilen[3]); ausführlichen Bericht behalte ich mir vor.

Der nach Haller dargestellte Benzolazocyanessigäther (α-) at in der That den Schmelzp. 125°; sein Kaliumsalz:

$$C(N_2KC_6H_5)CNCOOC_2H_5 + 2H_2O$$

efert durch Zersetzung mit der berechneten Menge Säure oder it Kohlensäure den isomeren Aether (β-) von 82° Schmelzunkt. Der Körper von 106°—108° Schmelzpunkt, dem man o häufig begegnet, ist vielleicht ein molekulares Gemisch beider someren. Alle diese Modificationen sind optisch inactiv.

---

[1]) Matthiessen u. Burnside, Ann. Chem. 158, 131.

[2]) Compt. rend. 116. (séance du 4. avril 1893).

[3]) Da Hr. Krückeberg die erste Beobachtung über das Bestehen on zwei isomeren „Benzolazocyanessigäthern“ gemacht und veröffentlicht at, so steht ihm gewiss das Recht zu, das gegenseitige Verhältniss dieser nd ähnlicher Verbindungen zu untersuchen und nach den Ursachen der somerie zu forschen. Zudem ist diese Frage von so hoher theoretischer edeutung, dass es zu ihrer Förderung nur nützlich sein kann, wenn auch r. Haller seine Kräfte diesem Gegenstande widmen will. E. v. Meyer.

Das kurz beschriebene Aethyl- und das Benzoyl-Deriv verhalten sich ganz verschieden gegen Kalilauge: letzteres liefe unter Abspaltung von Benzoësäure das Kaliumsalz des Benzol azocyanessigäthers, ersteres wird verseift zum Salz der Aethyl benzolazocyanessigsäure: $C(N_2C_2H_5C_6H_5)CN \cdot COOH$ (Schmelzp. 147°).

Das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther au Kaliumbenzolazocyanessigäther erhaltene Carboxäthylderivat: $CN_2(COOC_2H_5)C_6H_5 \cdot CN \cdot COOC_2H_5$ wird analog de Benzoylverbindung ausserordentlich leicht unter Regenerirung des Benzolazocyanessigäthers zersetzt. Die Annahme, dass obig Derivate nach der allgemeinen Formel:

$$C(=N-NRC_6H_5)COOC_2H_5$$
$$\dot{C}N$$

constituirt sind, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Versuche, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid au Aethyl- sowie Benzoylcyanessigäther, resp. Cyanmalonsäure äther mit den obigen isomere Verbindungen zu erhalten blieben ohne Ergebniss.

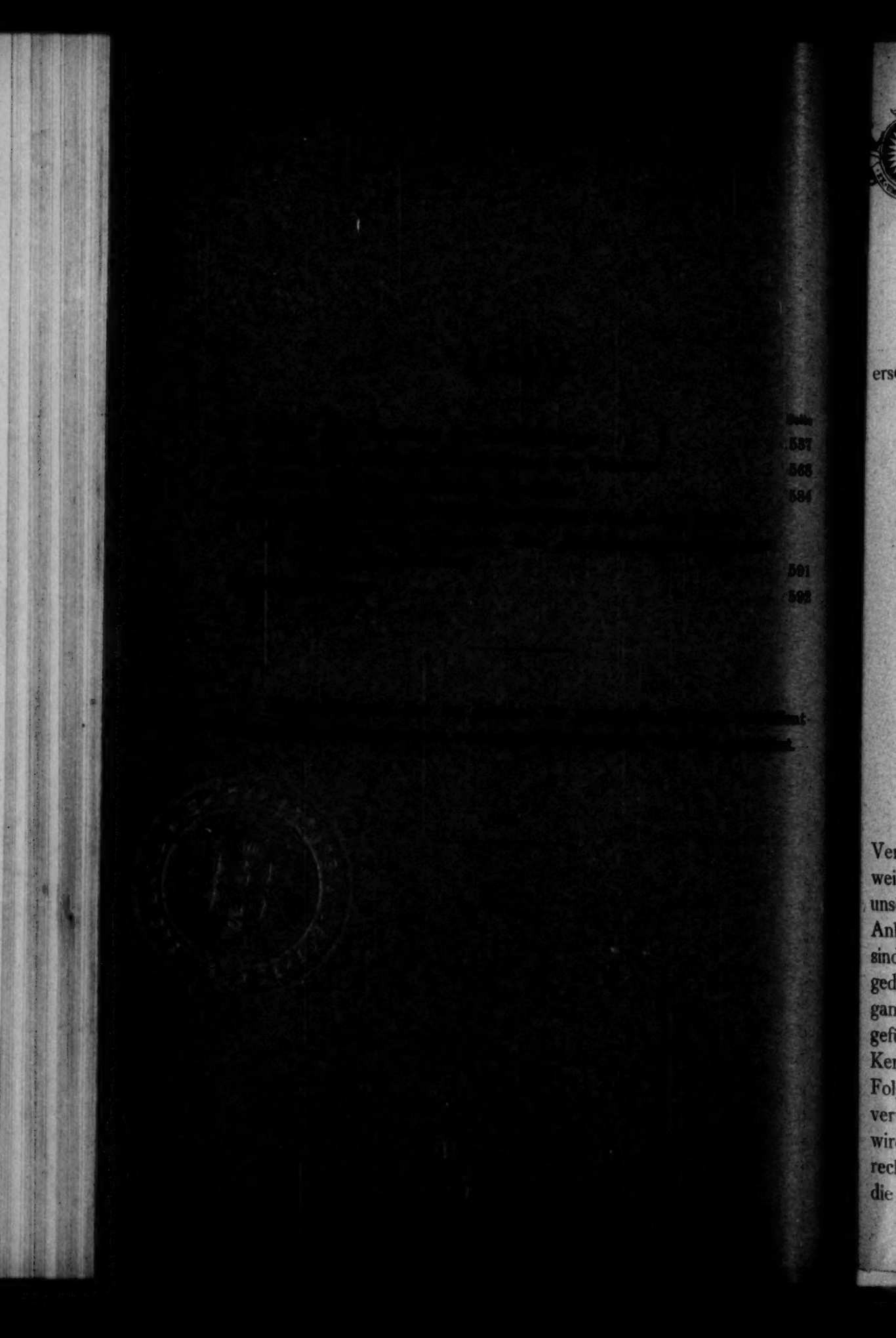
Die mit o-, resp. p-Diazotoluolchlorid aus Cyanessigäther erhaltenen Körper treten, gleich der Benzolazoverbindung, in zwei isomeren Formen auf: α-o-Toluolazocyanessigäther schmilzt bei 85°, die β-Verbindung bei 133°; die Schmelzpunkte der α- und β-p-Toluolazocyanessigäther liegen bei 118° und 74°. Man beachte die Umkehrung der Schmelzpunktverhältnisse.

Salpetrige Säure verwandelt die isomeren Benzolazocyanessigäther je nach den Bedingungen in verschiedene Verbindungen, deren Zusammensetzung festgestellt ist, über deren Constitution jedoch noch nichts Sicheres gesagt werden kann. Ebenso sind Versuche über die Einwirkung von Kalilauge, Chlorwasserstoff, Säurechloriden auf die Isomeren noch nicht abgeschlossen, haben aber interessante Ergebnisse geliefert. Der Gegenstand ist noch nicht genügend bearbeitet, um auch nur einen Versuch zu machen, die Isomerie jener Körper zu erklären.

Leipzig, 7. Mai 1893.

Berichtigungen zu Band 47.

S. 154 Z. 10 von oben lies statt Aethylsulfonal Aethylsulfonsulfonal.
„ 154 „ 19 „ „ „ „ „ „
„ 154 „ 9 „ unten „ „ „ „
„ 156 „ 4 „ oben „ „ Oxydation Oxydantien.
„ 474 „ 4 „ unten „ „ $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ $C_8H_{12}N_2 \cdot PtCl_4$



Soeben ist im Verlage von **Johann Ambrosius Barth** in **Leipzig** erschienen:

Lehrbuch

der

Experimentalphysik

von

Dr. E. von Lommel
o. ö. Professor der Physik an der Universität München.

630 Seiten 8^0 mit 424 Abbildungen.

Preis geheftet M. 6.40, gebunden M. 7.20.

Das „Lehrbuch der Experimentalphysik", aus den Vorträgen des Verfassers entstanden, ist bestrebt, die Grundlehren der Physik, ohne weitläufige mathematische Entwickelungen, dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse gemäss allgemein verständlich darzustellen. Unter Anknüpfung an alltägliche Erfahrungen und leicht anzustellende Versuche sind die Thatsachen überall zum Ausgangspunkte gewählt. Der (grösser gedruckte) Haupttext bildet für sich einen zusammenhängenden Lehrgang, zu dessen Verständnis, welches durch zahlreiche in den Text gefügte Abbildungen unterstützt wird, die elementarsten mathematischen Kenntnisse genügen. Der Stoff ist so angeordnet, dass niemals später Folgendes vorausgesetzt, sondern nur auf früher Besprochenes zurückverwiesen wird, wodurch dem Anfänger das Studium wesentlich erleichtert wird. Um aber auch dem Bedürfnis von Mittel- und Hochschulen gerecht zu werden, sind (kleiner gedruckte) Abschnitte eingestreut, welche die wichtigsten Entwickelungen und Beweise in möglichst knapper

elementarer Darstellung enthalten. Auch geschichtliche Daten haben gebührende Berücksichtigung gefunden, und durch ein ausführliches Namen- und Sachregister ist dafür gesorgt, dass das Werk auch als bequemes Nachschlagebuch dienen kann.

Das Buch eignet sich somit nicht nur für den Studirenden, sondern auch für Gymnasien, Realgymnasien, und Mittelschulen sowie zum Privatstudium.

Hochachtungsvoll

Leipzig, Februar 1893 **Johann Ambrosius Barth**
(Arthur Meiner).

An die Buchhandlung von .....

.....

Ersuche um Zusendung $\frac{\text{in feste Rechnung}}{\text{zur Ansicht}}$ von ..... Expl.

Lommel, v., Experimentalphysik, geheftet M. 6,40
— — — gebunden M. 7,20
(letzteres nur gegen feste Bestellung)

Unterschrift:

.....

Druck von Otto Dürr in Leipzig.

Wichtige Neuheit

Wichtige Neuheit

in

Filtrir-Papier.

Gehärtete Filter Nr. 575.

Als Neuheit von ganz besonderer Bedeutung stellen wir Filter von **vorzüglicher** Filtrirfähigkeit her, welche **selbst im feuchten Zustande** eine **Härte** und **Unzerreissbarkeit besitzen,** die der des Pergaments fast gleichkommt, dieselben dürften zudem die einzigen sein, die sich zum Filtriren von Flüssigkeiten **ätzenden** Charakters, welche man bisher nur durch langes Ab-

fähigkeit her, welche **selbst im feuchten Zustande** eine **Härte** und **Unzerreissbarkeit besitzen,** die der des Pergaments fast gleichkommt, dieselben dürften zudem die einzigen sein, die sich zum Filtriren von Flüssigkeiten **ätzenden** Charakters, welche man bisher nur durch langes Absetzenlassen klar bekommen konnte, eignen. Als solche wären zu nennen: Lösungen von Zinnchlorür ($SnCl_2$), Antimonchlorid ($SbCl_3$), ferner alkalische Laugen und Säuren.

Diese Filter vertragen einen Druck von 2—3 Atmosphären. halten die feinsten Niederschläge zurück und dienen in hervorragender Weise, um auf denselben **grössere Mengen** von **Niederschlägen** oder **Präparaten** mit Hülfe der Saugpumpe auszuwaschen, und um **grössere Flüssigkeitsmengen, ohne ein Zerreissen befürchten zu müssen,** zu filtriren. Der Niederschlag kann in **feuchtem** Zustande **leicht abgeschabt** und das Filter selbst, nachdem es in Wasser abgewaschen, **wiederholt** verwendet werden

Eine ganz besonders **beachtenswerthe Verwendung** finden die **kleineren** Formate 4—7 cm dieser Filter als Ersatz der theuren Platinconuse und als Unterfilter für grosse, leicht reissende Faltenfilter

Verkaufspreise (ab Düren) dieser Filter sind folgende:

Durchmesser in Centimeter	4	$5^1/_2$	7	9	11	$12^1/_2$	15	$18^1/_2$	24	27	32	$38^1/_2$	50
Preis in Mark per 100 Stück	1 30	1.60	1.75	2.70	3.20	3.50	4.20	5.50	8.40	11	13.50	17.50	29
Preis in Mark per 1000 Stück	12	15	16	24	29	32	38	49	76	100	122	160	264

Carl Schleicher & Schüll,

Düren, Rheinland.

Auf unser entfettetes Papier zu Milchanalysen machen wir ergebenst aufmerksam.

[illegible]

Spiegelgalvanometer,

modificirt von

Dr. H. E. J. G. du Bois und Dr. H. Rubens.

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze, Messinstrumente, Rheostaten, Funkeninductoren, Vorschaltwiderstände, physikalische Apparate, Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

E. MERCK, DARMSTADT

liefert

Garantirt reine Reagentien

den Anforderungen entsprechend, die Dr. G. Krauch in seiner Schrift:

„Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit"

(2. Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin) [illegible]

[illegible]

Durch [illegible] zeichnete [illegible] komplette [illegible]

Jo[illegible]

[illegible]

zu den [illegible] Bestellungen [illegible]

[illegible]

[illegible]

M. [illegible]

[redacted]